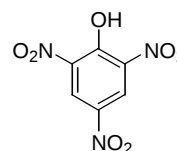


SUBSTITUIÇÃO ELETROFÍLICA

Substituição eletrofílica aromática

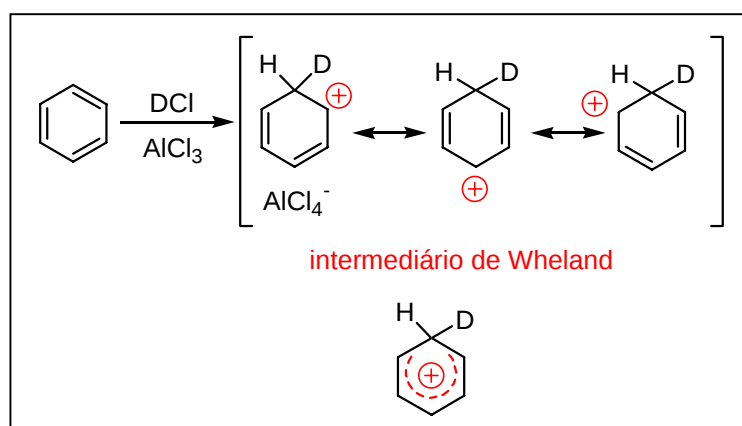
- Substratos aromáticos com eletrófilos $\Rightarrow$ Formação de **complexos π** , ex:

Aromático + HCl, DCl, Ag^+ , halogênios,



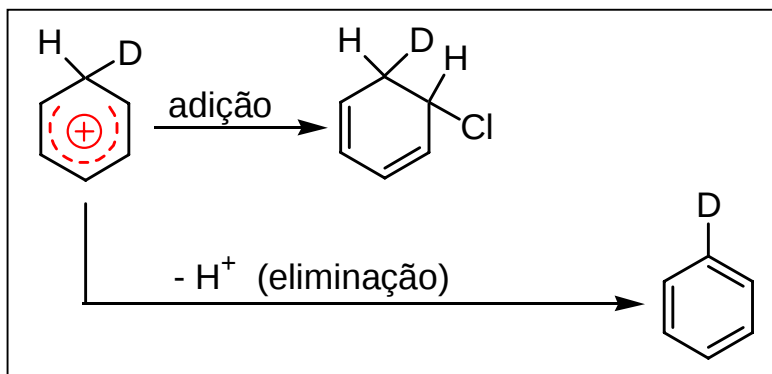
- São complexos de transferência de carga
- Não se forma ligação carbono + eletrófilo; p. ex., não há incorporação de deutério com DCl
- Na presença de um ácido de Lewis $\Rightarrow$ Formação de **complexo σ** , p. ex.,

Benzeno + DCl + AlCl_3



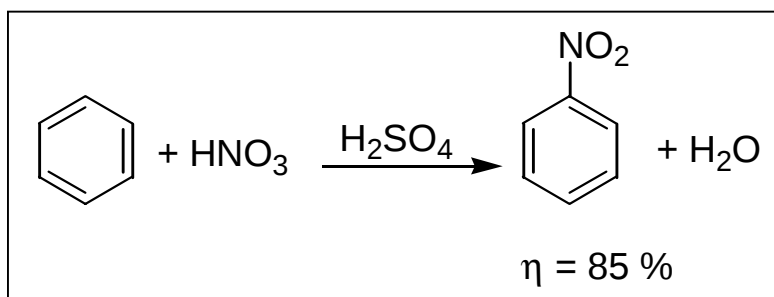
- Formação do intermediário endotérmica, mas é viável pois é particularmente estabilizado e a formação da ligação C-D é exotérmica

- As possibilidades de reação do intermediário são:

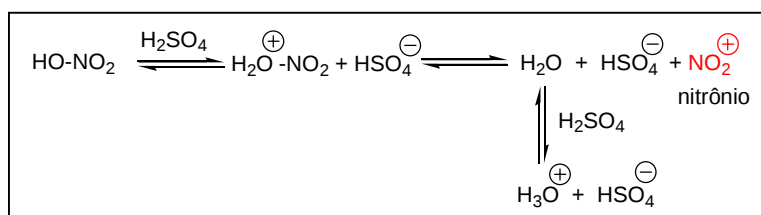


- A substituição consiste numa adição do eletrófilo seguida de eliminação do H^+

Nitração

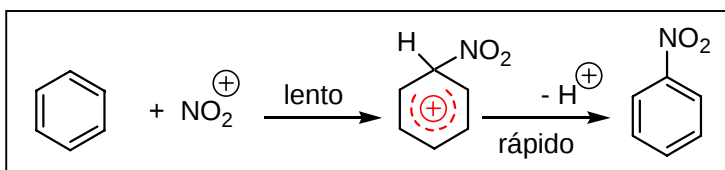


- Nitrogrupo desativa o anel em relação à entrada do próximo nitrogrupo
- A nitração é muito pouco reversível
- O H_2SO_4 é indispensável para se ter uma boa velocidade
- Papel do H_2SO_4 :



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

Mecanismo:

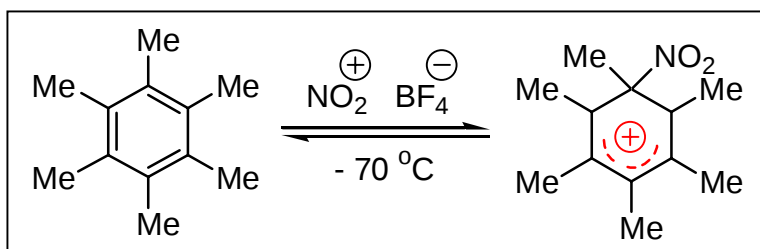


- A base que retira o H^+ é o HSO_4^-
- Feitas as seguintes relações de velocidade:

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

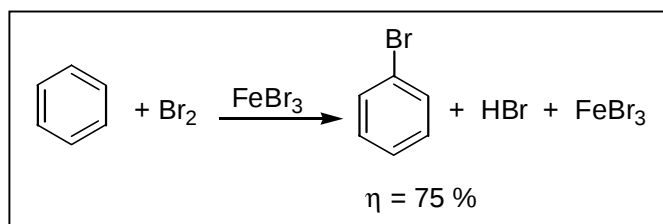
como a relação é praticamente um, a saída do H^+ é rápida (não há efeito isotópico primário)

•

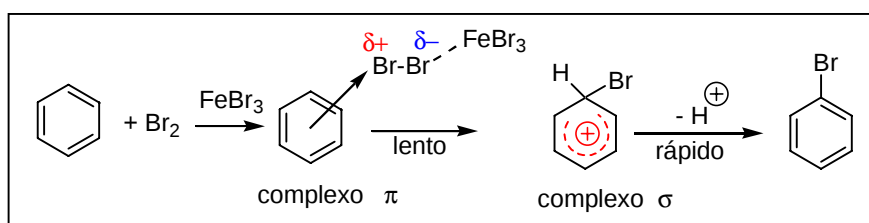


Nessa temperatura é detectável em RMN

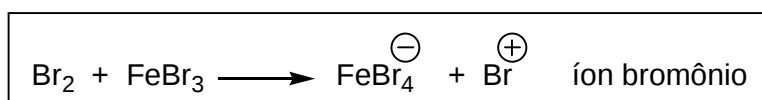
Halogenação



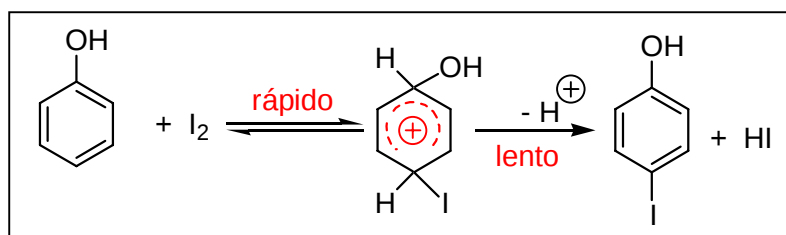
Mecanismo:



- Segundo alguns autores (mas não está provado):



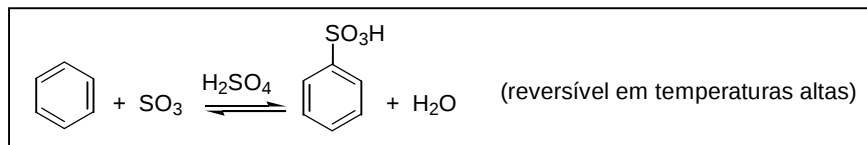
- Na iodação: (reversível)



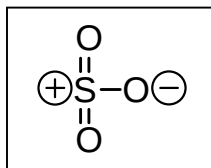
- Deve ser usado um agente oxidante (H_2O_2 ou HNO_2) para oxidar HI e com isso deslocar o equilíbrio para a direita
- Há efeito isotópico primário: $k_{\text{fenol}}/k_{2,4,6\text{-trideutero fenol}} \cong 4$ a 25°C

Sulfonação

- A velocidade é função da concentração de SO_3

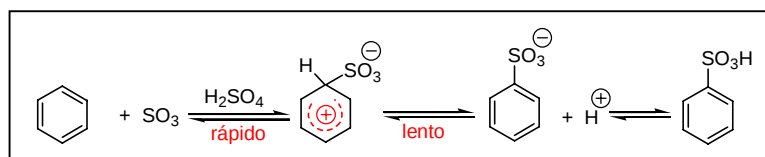


- eletrófilo é o próprio SO_3



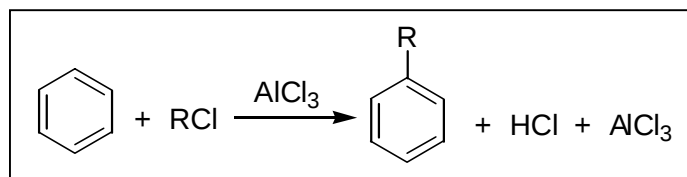
- Para dessulfonar é só usar vapor de água quente

Mecanismo:

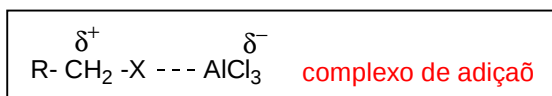


- Alguns autores acham que primeiro o SO_3^- é protonado e depois sai o H^+
- Existe efeito isotópico primário $\therefore$ o passo lento é a saída do H^+

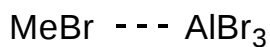
Alquilação (Fiedel-Crafts)



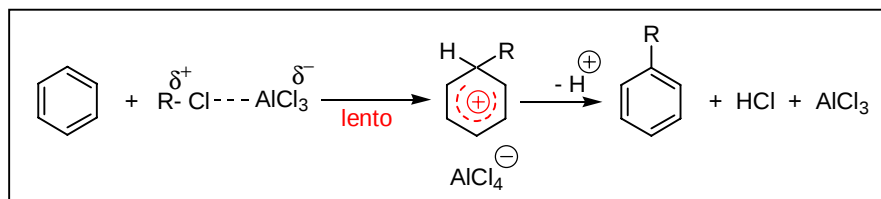
- Um haleto de alquila já tem um certo caráter de eletrófilo e pode ser aumentado usando-se um ácido de Lewis



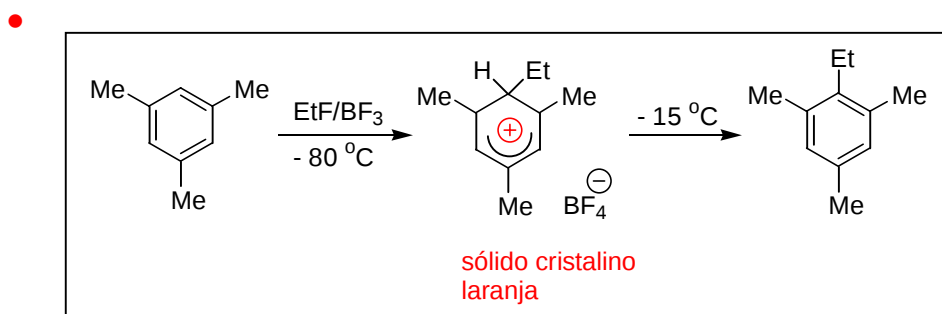
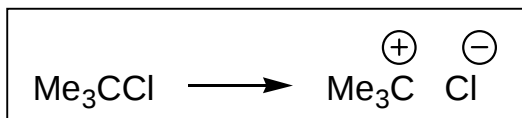
- Foi isolado a -78°C



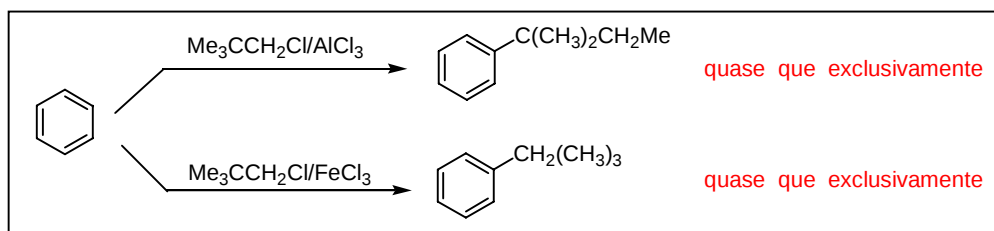
Mecanismo:



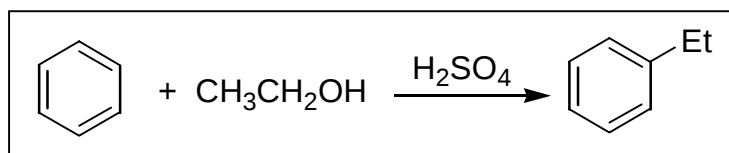
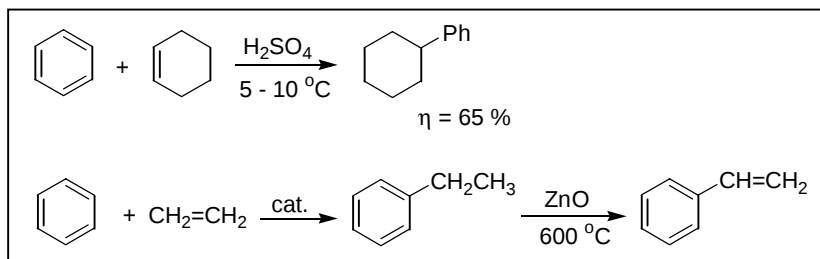
- Se o grupo alquila for ramificado não precisa do ácido de Lewis, ex.:



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

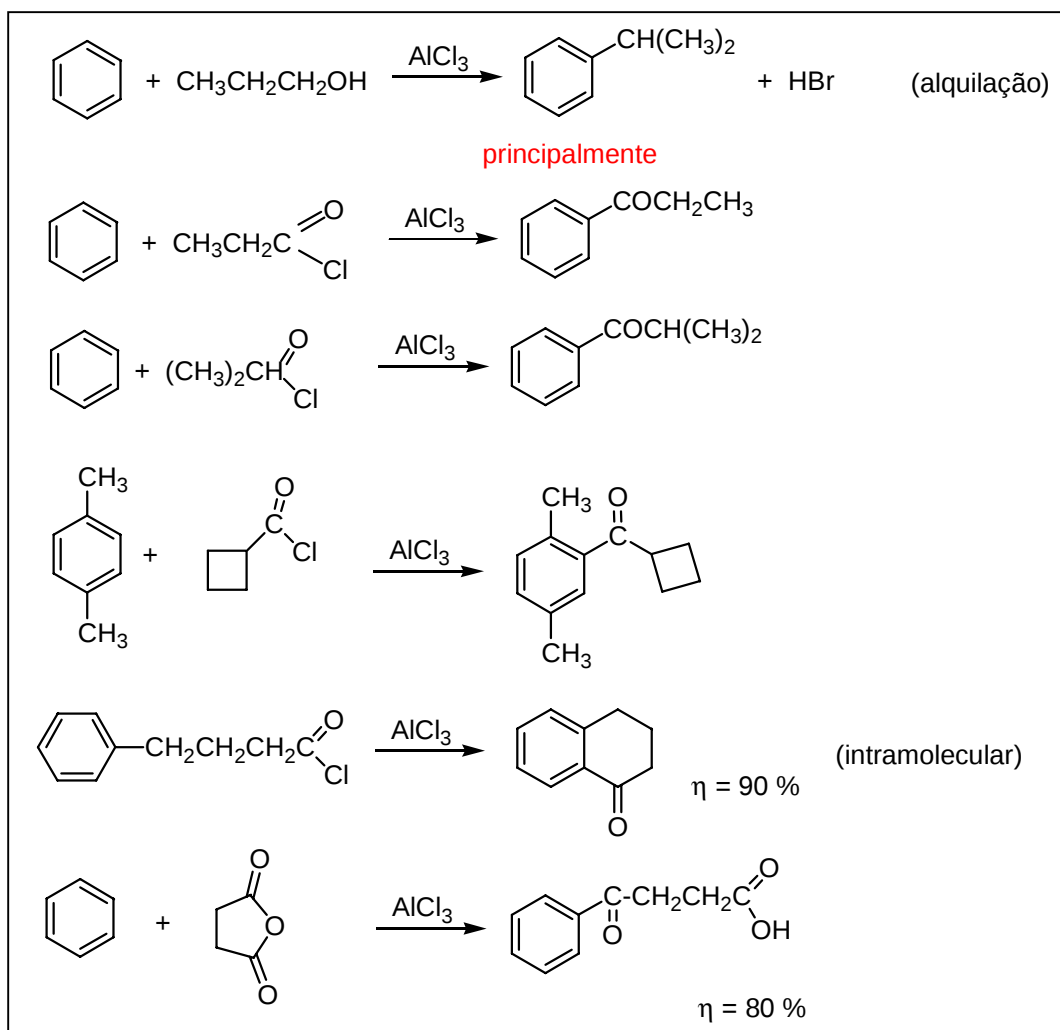


- Quanto mais polarizado o complexo de adição, mais possibilidade de isomerização (AlCl_3 é mais forte que FeCl_3)
- Portanto, é muito comum haver isomerizações!!!
- Desvantagens da alquilação:
 - a. isomerização
 - b. é difícil parar em monoalquilação
 - c. anéis desativados não reagem (ex. nitrobenzeno)
- Na indústria não se usa haletos de alquila, pois são muitos caros, partem de olefinas ou álcoois. Ex.:



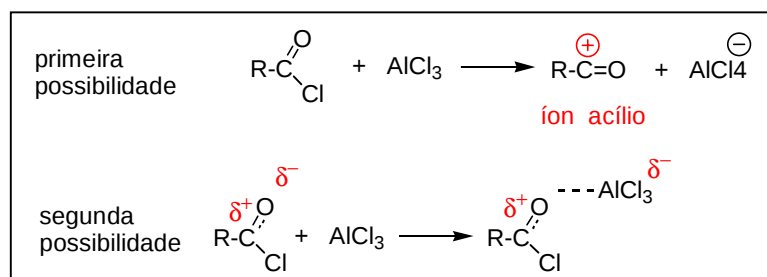
- Na indústria usa-se mais H_3PO_4 (mais barato que H_2SO_4)

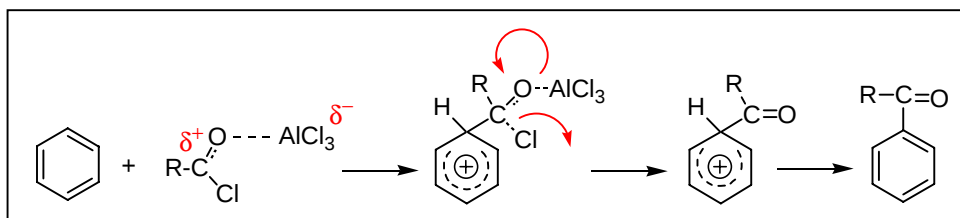
Acilação



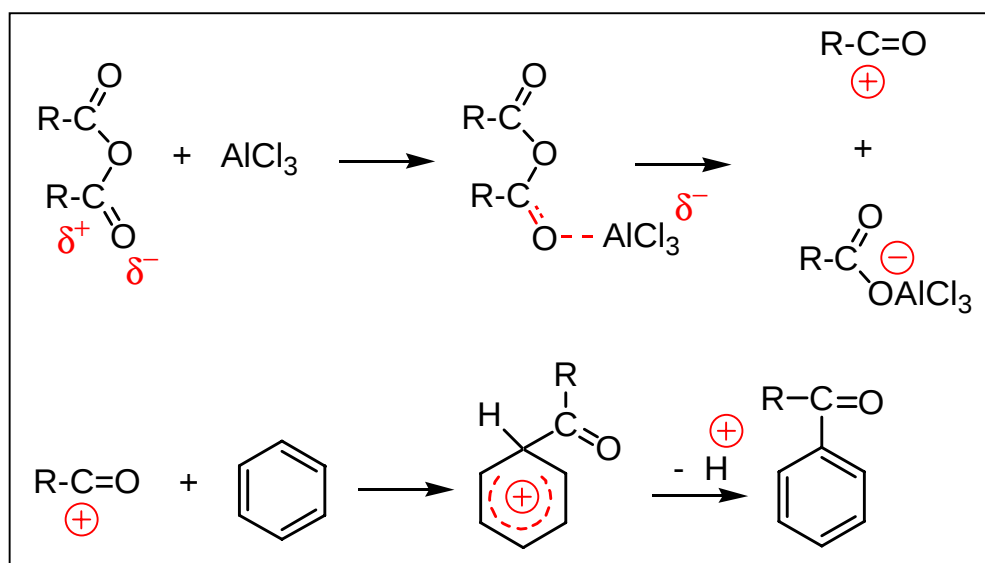
- A carbonila desativa o anel, evitando outras substituições
- Não há rearranjo
- Pode-se usar além de cloretos de ácido, anidrido de ácidos

Mecanismo:





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

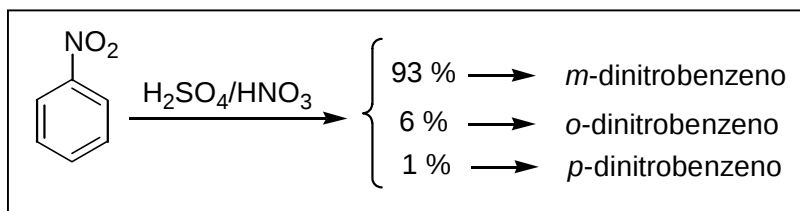


- Temos que por grande excesso de AlCl_3 pois ele acaba complexando com o ácido e com o produto final (mais de dois mols)

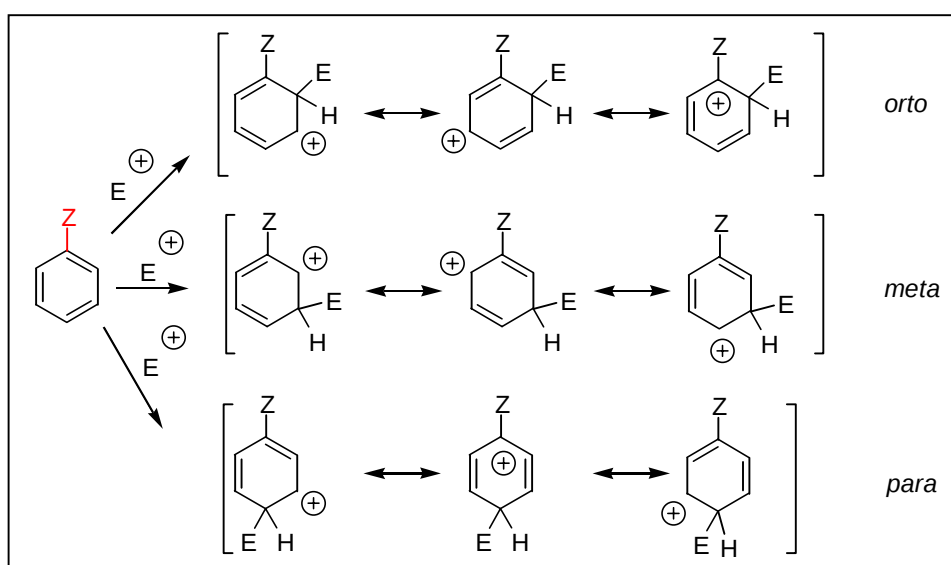
Orientação na substituição (efeitos de orientação ou desativação de substituintes sobre um núcleo benzênico)

- Podemos ter grupos ATIVANTES e DESATIVANTES
- Todos os *meta* dirigentes são desativantes
- Todos os *orto*, *para* dirigentes são ativantes

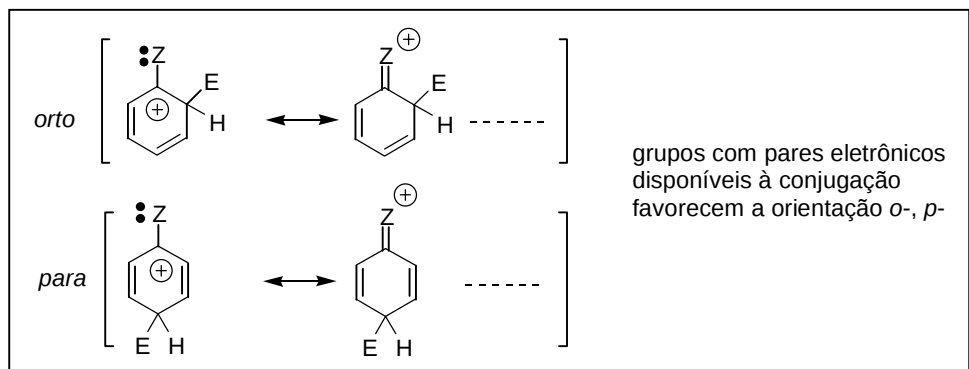
- Os grupos são predominantemente, mas não exclusivamente dirigentes. Ex.:



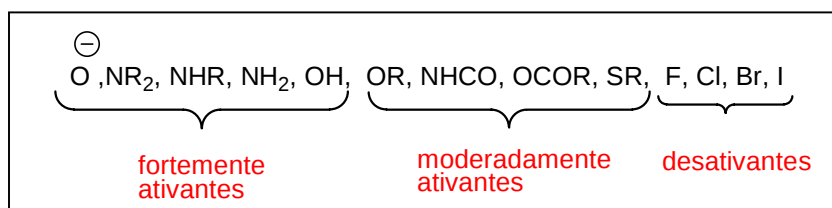
- Formas canônicas dos intermediários:



- 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*

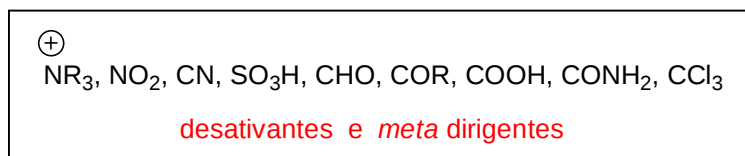


1º grupo:



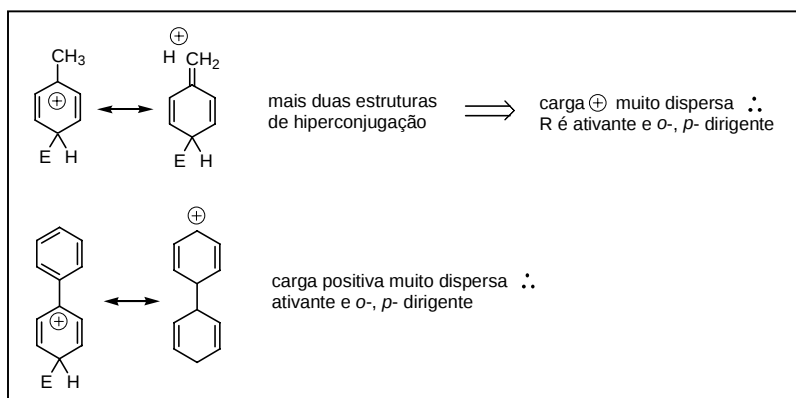
- Os halogênios orientam em *o*-, *p*- mas são desativantes devido ao efeito – I

2º grupo:



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

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

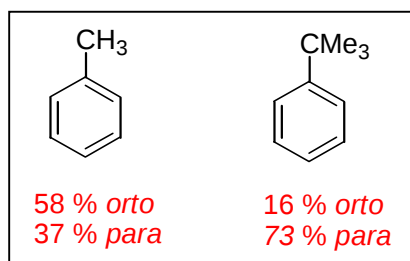


A relação orto, para

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:



→ reações comparativas com clorobenzeno

Reação	% o-	% p-	Razão o/p
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 %

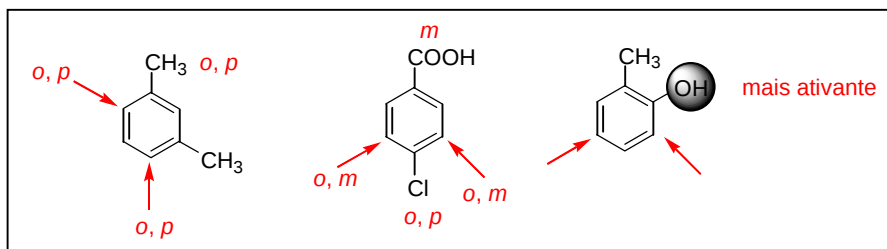
Ph-Cl: 30 %

Ph-Br: 38 %

Ph-I: 41 %

- que acontece se tivermos dois substituintes no anel?

Orientação em anéis di-substituídos



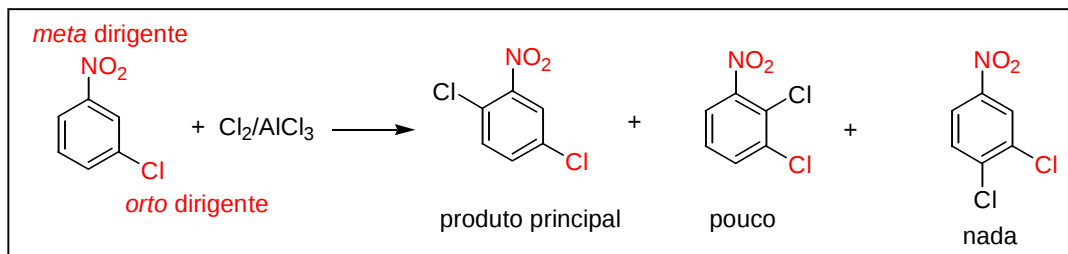
- Vence o grupo ativante mais forte

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 *para* ao grupo *meta*-dirigente (efeito *orto*)



Fatores parciais de velocidade

- Refletem a velocidade de substituição numa determinada posição (*o*-, *m*- ou *p*-) num benzeno substituído, com relação a uma posição no benzeno

Fatores utilizados no cálculo $\left\{ \begin{array}{l} 1) \ k_{C_6H_5Y} / k_{C_6H_6} \\ 2) \text{ distribuição isomérica (\% } o\text{-, \% } m\text{- e \% } p\text{-)} \end{array} \right.$

Ex.: nitração do tolueno: $k_{C_6H_5CH_3} / k_{C_6H_6} = 27$

p- 37 %; *m*- 1,5 %; *o*- 61,5 %

$$f_{\text{para}} = \frac{k_{C_6H_5CH_3} / 1}{k_{C_6H_6} / 6} \times \frac{\% \text{ de isômero para}}{100} \quad (1 \text{ posição para vs. 6 posições H})$$

$$f_{\text{meta}} = \frac{k_{C_6H_5CH_3} / 2}{k_{C_6H_6} / 6} \times \frac{\% \text{ de isômero meta}}{100} \quad (2 \text{ posições meta vs. 6 posições H})$$

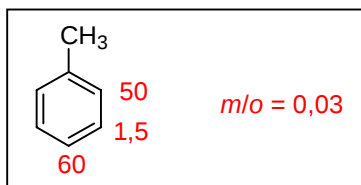
$$f_{\text{orto}} = \frac{k_{C_6H_5CH_3} / 2}{k_{C_6H_6} / 6} \times \frac{\% \text{ de isômero orto}}{100} \quad (2 \text{ posições orto vs. 6 posições H})$$

no caso de tolueno:

$$f_p = 60$$

$$f_m = 1,2$$

$$f_o = 50$$

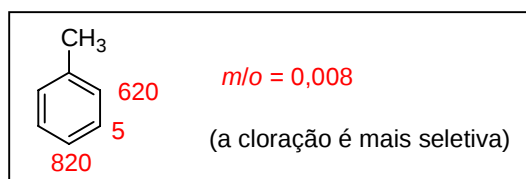


Ex.: cloração do tolueno:

$$f_p = 820$$

$$f_m = 5$$

$$f_o = 620$$

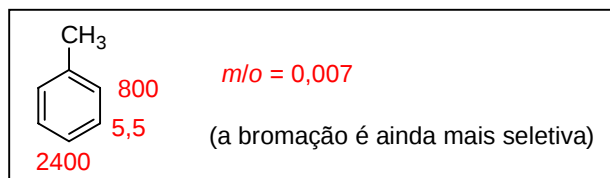


Ex.: bromação do tolueno:

$$f_p = 2400$$

$$f_m = 5,5$$

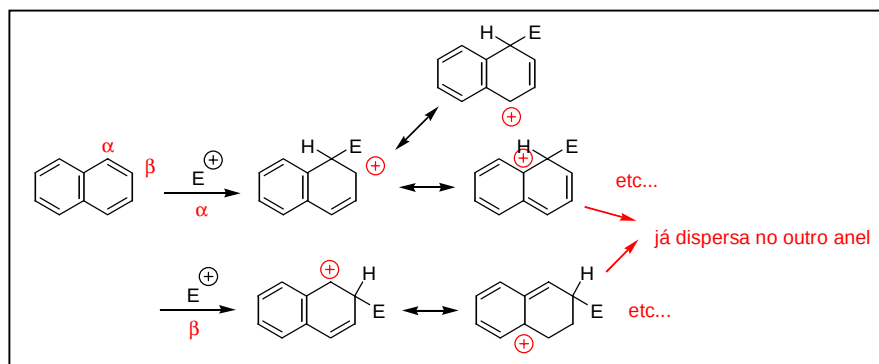
$$f_o = 800$$



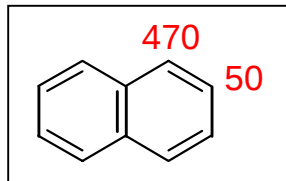
- Quanto menos seletivo for um reagente mais os fatores tendem a se aproximar a 1
- Quanto mais seletivo for o eletrófilo, maiores serão os fatores

Reatividade e orientação em outras espécies aromáticas

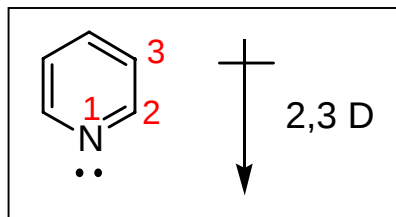
a) naftaleno:



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

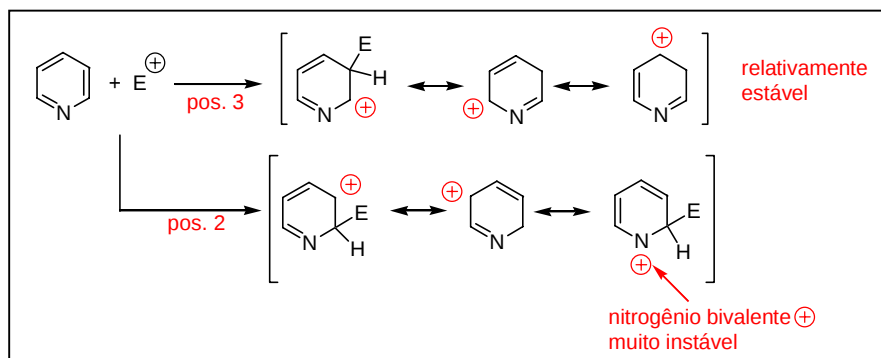


b) Piridina:



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

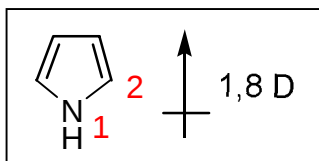
- Sofre com muita dificuldade substituição eletrofílica aromática
- Para sulfonação $\Rightarrow$ temperatura entre 200 e 300 °C
- Se ocorrer substituição $\Rightarrow$ posição 3



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

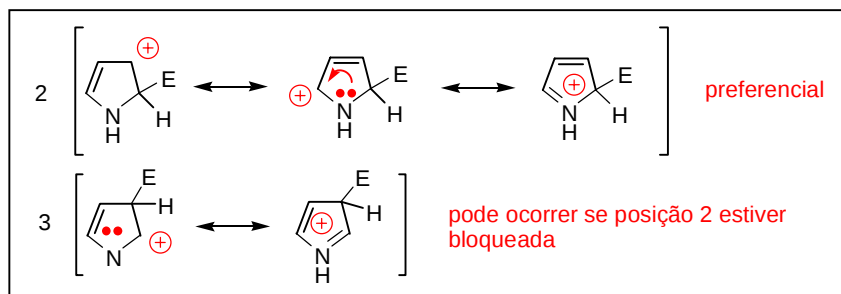
c) Pirrol:

Idem para furano e tiofeno



π -excedente (o dipolo é voltado para o anel)

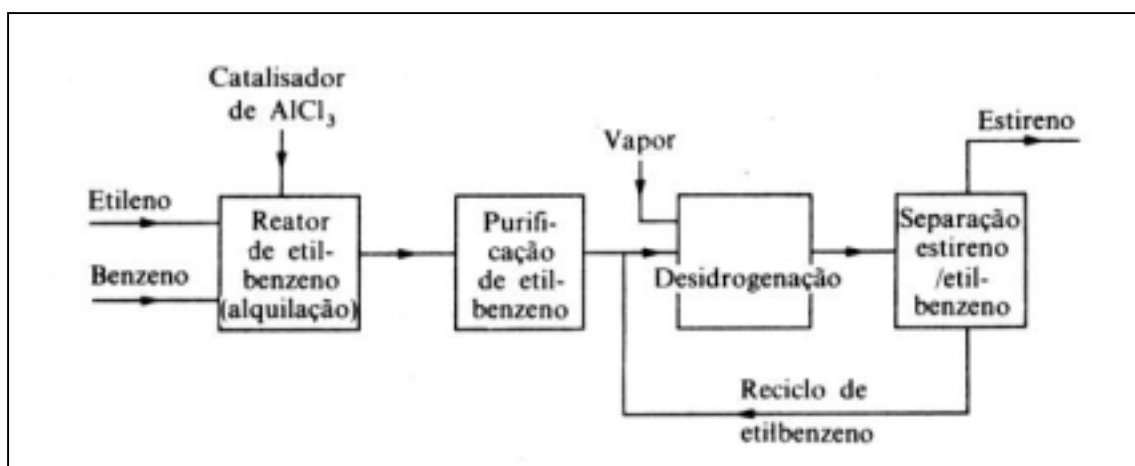
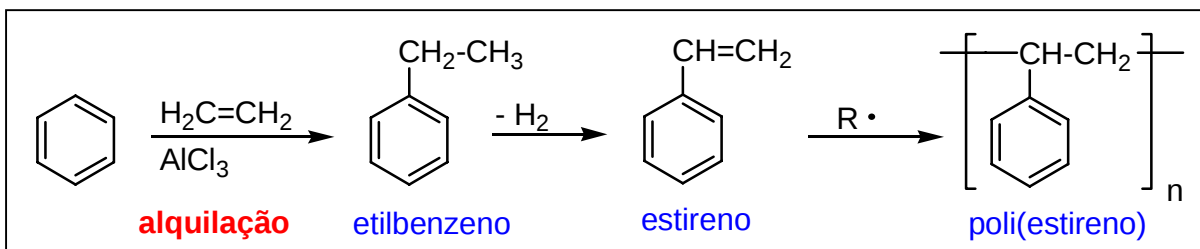
- Os dois e^- do N participam do sexteto aromático
- É muito reativo e as substituições ocorrem preferencialmente na posição 2



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

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



Fluxograma de blocos para produção de estireno (D.G. Jones, Introdução à Tecnologia Química, EDUSP e Edgard Blücher, 1971)