

COMPOSTOS AROMÁTICOS II

META

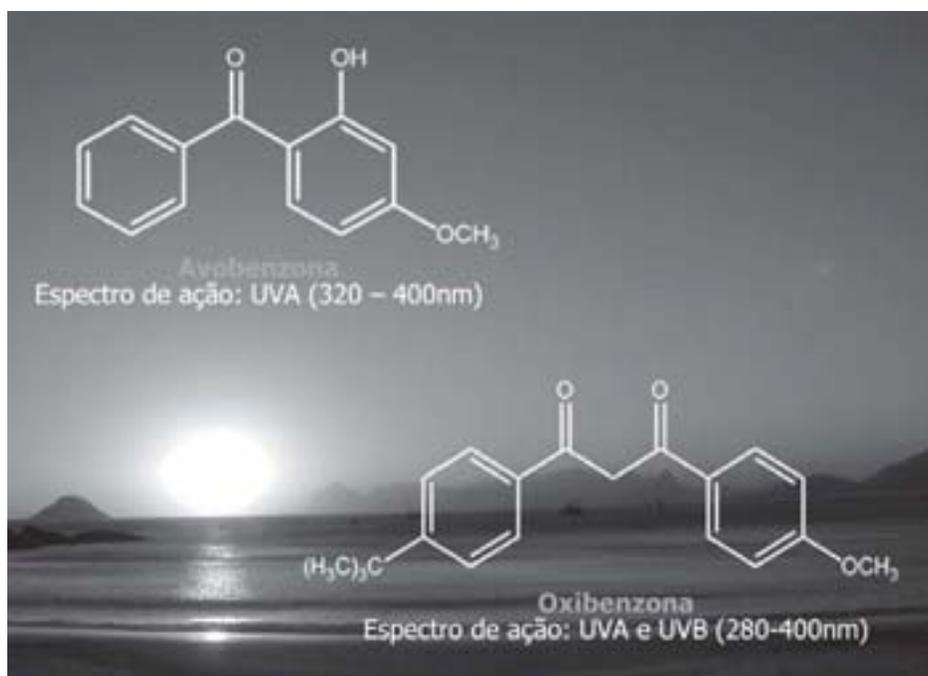
Introduzir as reações típicas das moléculas aromáticas.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
descrever o mecanismo de substituição aromática eletrofílica.

PRÉ-REQUISITOS

Conceitos aprendidos na disciplina Química I.



Função das moléculas aromáticas (<http://www.uff.br>).

INTRODUÇÃO

Depois de conhecer os compostos aromáticos e algumas de suas propriedades, como por exemplo, sua estabilidade devido a deslocalização dos elétrons, em um sistema cíclico conjugado, vamos estudar um pouco sobre sua reatividade. Você vai ver que as reações mais comuns de compostos aromáticos são de substituição de seus hidrogênios e que estas reações sempre ocorrem de modo a conservar o sistema de elétrons π . Estas reações são tão importantes que recebem um nome especial – Reações de substituição aromática eletrofílica (S_{Ar}E). Vamos às reações dos compostos aromáticos? Bons estudos!

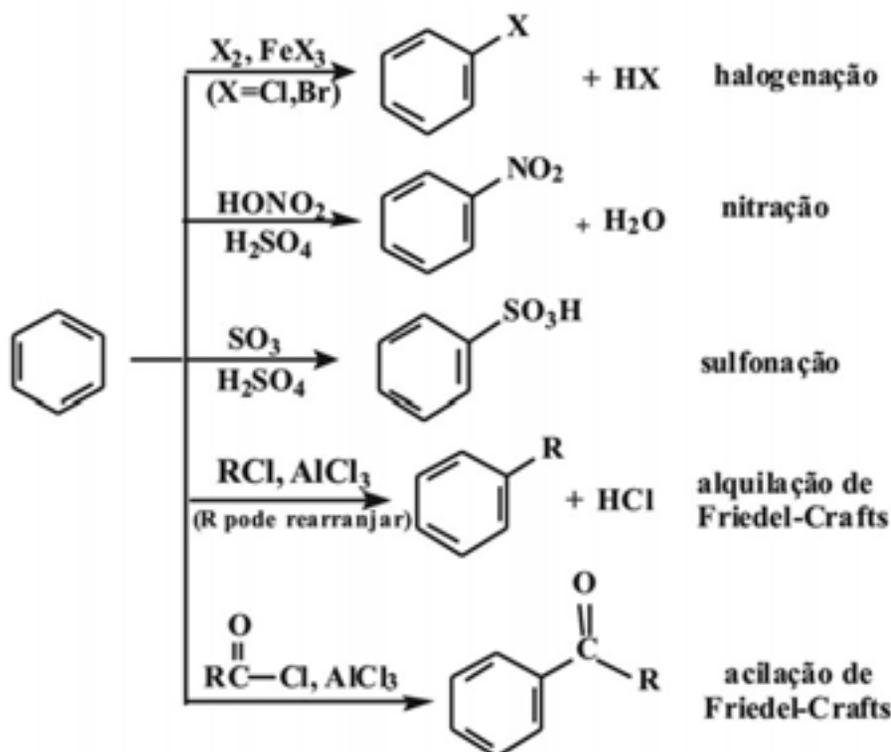


Sabores aromáticos (<http://images.google.com.br>).

REAÇÕES DE COMPOSTOS AROMÁTICOS

As reações mais características dos hidrocarbonetos aromáticos são as reações de substituição aromática eletrofílica (S_{Ar}E) que ocorrem quando eles reagem com eletrófilos substituindo um dos átomos de hidrogênio. Os eletrófilos (E⁺) são íons positivos ou alguma outra espécie deficiente em elétrons, com uma carga parcial positiva grande.

As substituições aromáticas eletrofílicas permitem a introdução direta de uma grande variedade de grupos ao anel aromático e, por esta razão fornecem rotas sintéticas para muitos compostos importantes. As cinco substituições aromáticas eletrofílicas mais importantes que serão estudadas são as reações de halogenação (substituição por um halogênio – F, Cl, Br, I); a nitração (substituição por um grupo nitro – NO₂); a sulfonação (substituição por um grupo sulfônico – SO₃H); alquilação (substituição por um grupo alquila – R) e acilação (substituição por um grupo acila – COR).



MECANISMO GERAL PARA SARE

O benzeno é suscetível ao ataque eletrofílico basicamente por causa da disponibilidade dos seus elétrons δ , que estão “expostos”. Nesse aspecto, o benzeno lembra um alceno, porque na reação de um alceno com

um eletrófilo o sítio de ataque também é a ligação δ . Entretanto o benzeno difere de um alceno, pois ele sofre *reações de substituição* em vez de *reações de adição*. As reações de substituição permitem que o sexteto aromático de elétrons δ seja regenerado após o ataque pelo eletrófilo ter ocorrido.

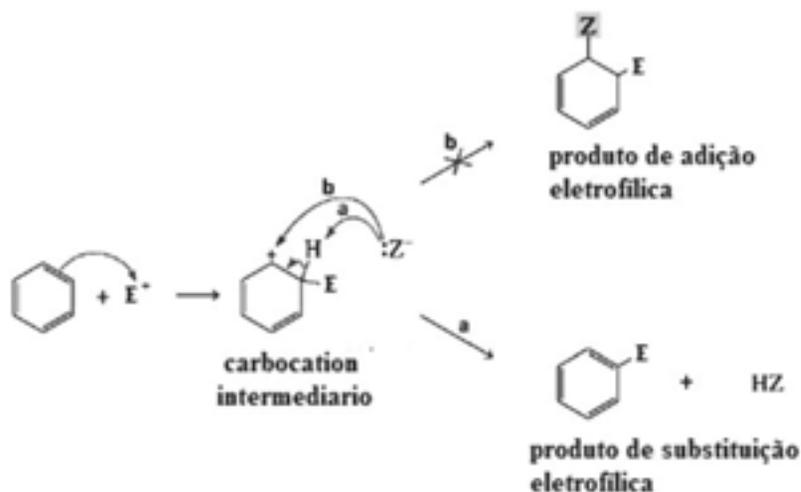
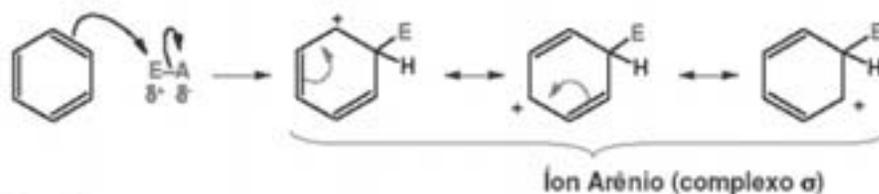


Figura 1: Reações de um eletrófilo via substituição aromática eletrofilica (caminho a), com posterior regeneração do anel aromático e via adição eletrofilica (caminho b).

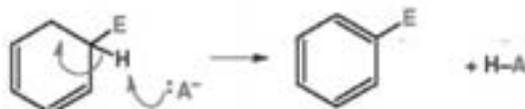
Um considerável conjunto de evidências experimentais indica que os eletrófilos atacam o sistema δ do benzeno para formar um carbocátion cicloexadienila não-aromático conhecido como íon arênio.

Na etapa 1 do mecanismo, o eletrófilo recebe um par de elétrons do sistema δ para formar uma ligação σ com um átomo de carbono do anel benzênico. A formação do íon arênio interrompe o sistema cíclico de elétrons δ porque o carbono que forma uma ligação com o eletrófilo torna-se hibridizado sp^3 . Agora apenas cinco átomos de carbono do anel ainda estão hibridizados sp^2 e, ainda, existem orbitais p . Os quatro elétrons δ do íon arênio estão deslocalizados através desses cinco orbitais p .

Etapa 1:



Etapa 2:



Na etapa 2, um próton é removido do átomo de carbono do íon arênio que contém o eletrófilo. Os dois elétrons que ligavam esse próton ao carbono tornam-se uma parte do sistema δ . O átomo de carbono que contém o eletrófilo torna-se hibridizado sp^2 de novo, e um derivado do benzeno com seis elétrons δ totalmente deslocalizados é formado. A etapa 2 pode ser representada a partir de qualquer uma das estruturas de ressonância para o íon arênio.

Existe evidência experimental sólida de que o íon arênio é um intermediário verdadeiro nas reações de substituição eletrofílica. Ele não é um estado de transição. Isso significa que, em um diagrama de energia livre, o íon arênio localiza-se em um vale de energia entre dois estados de transição.

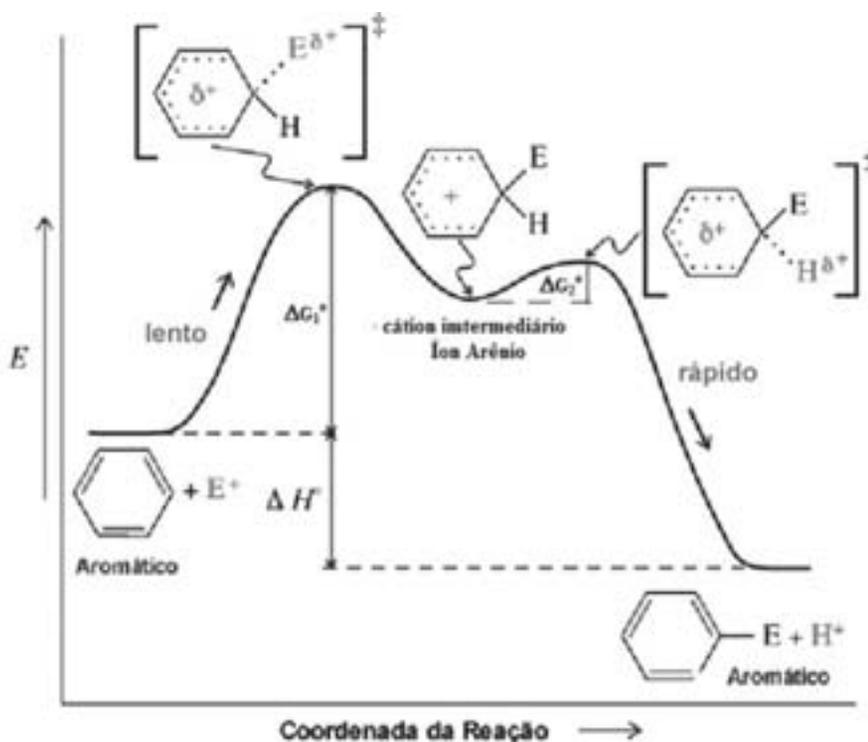


Figura 2: Diagrama de energia livre para uma reação de SARe. O íon arênio é um intermediário, localizando-se entre dois estados de transição. No primeiro estado de transição a ligação entre o eletrófilo e um átomo de carbono do anel benzênico está parcialmente formada. No segundo estado de transição a ligação entre o mesmo átomo de carbono e o seu átomo de hidrogênio está parcialmente quebrada. (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

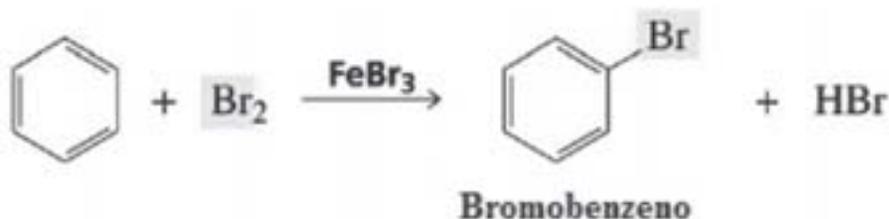
A energia livre de ativação, $\Delta G_{(1)}^\ddagger$ que leva a reação entre o benzeno e o eletrófilo (formando o íon arênio) é muito maior do que a energia livre de ativação, $\Delta G_{(2)}^\ddagger$ que leva ao produto final. A reação que leva o benzeno e o eletrófilo para o íon arênio é altamente endotérmica, porque o anel benzênico perde a sua energia de ressonância. A reação que leva o íon

arênio ao benzeno substituído, em contraste, é altamente exotérmica, porque nela o anel benzênico readquire a sua energia de ressonância.

A etapa 1 (formação do íon arênio) é a etapa determinante da velocidade na reação de substituição eletrofílica aromática. Na etapa 2 a remoção do próton ocorre rapidamente e não tem efeito na velocidade da reação como um todo.

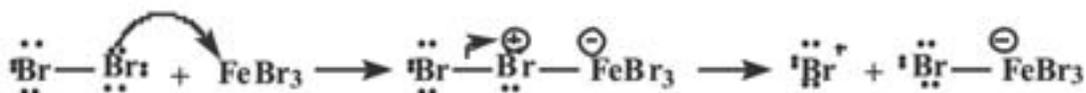
HALOGENAÇÃO DO BENZENO

O benzeno não decora uma solução de bromo a menos que um ácido de Lewis esteja presente. Entretanto, quando ácidos de Lewis estão presentes, o benzeno reage rapidamente com o bromo ou com o cloro, e as reações fornecem bromobenzeno e clorobenzeno, respectivamente, com bons rendimentos:

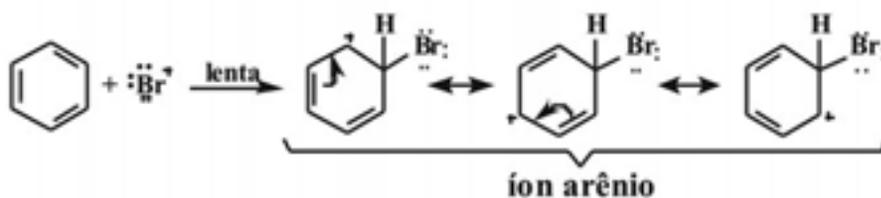


Os ácidos de Lewis mais comumente utilizados para executar as reações de cloração e de bromação são o FeCl_3 , o FeBr_3 e o AlCl_3 , todos na forma anidra. O mecanismo a bromação eletrofílica aromática é:

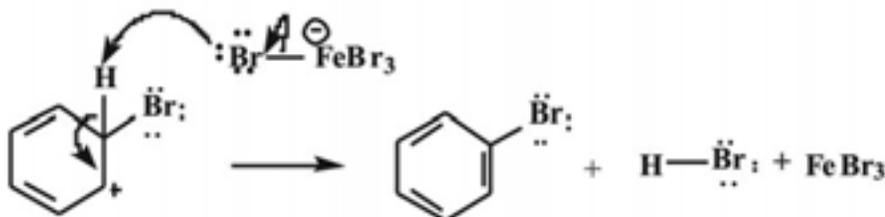
Etapa 1: O bromo forma um complexo com o FeBr_3 que se dissocia para formar um íon bromo positivo e FeBr_4^- .



Etapa 2: Ataque eletrofílico. O íon bromo ataca o benzeno para formar o íon arênio.



Etapa 3: Remoção de um próton do íon arênio para promover a regeneração da aromatização do sistema.

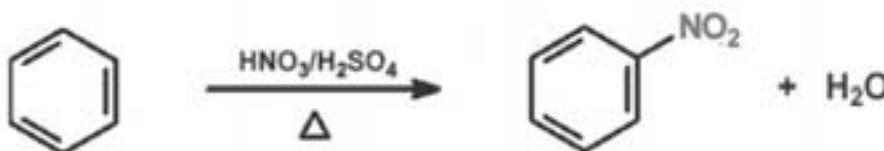


A função do ácido de Lewis pode ser vista na etapa 1. O brometo férrico reage com o bromo para produzir um íon bromo positivo, Br^+ (e FeBr_4^-). Na etapa 2, esse íon Br^+ ataca o anel benzeno para produzir um íon arênio. Então, finalmente na etapa 3, um próton é removido do íon arênio pelo FeBr_4^- . Isso resulta na formação do bromo benzeno e do brometo de hidrogênio, os produtos da reação. Ao mesmo tempo, essa etapa regenera o catalisador, FeBr_3 . Além disso, a formação do complexo com o ácido de Lewis enfraquece a ligação $\text{Br}-\text{Br}$ fazendo com que ela seja polarizada pelos elétrons δ do anel aromático.

O mecanismo da cloração do benzeno na presença do cloreto férrico é análogo ao da bromação. O cloreto férrico assim como o brometo férrico ajuda na geração e na transferência de um íon halogênio.

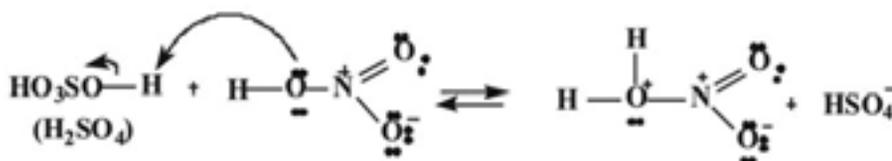
NITRAÇÃO DO BENZENO

O benzeno reage lentamente com ácido nítrico concentrado quente para produzir o nitrobenzeno. A reação é muito mais rápida se realizada aquecendo-se o benzeno com uma mistura de ácido nítrico concentrado e ácido sulfúrico concentrado.



O ácido sulfúrico concentrado aumenta a velocidade da reação aumentando a concentração do eletrófilo, o **íon nitrônio** (NO_2^+), como mostrado nas primeiras duas etapas do seguinte mecanismo.

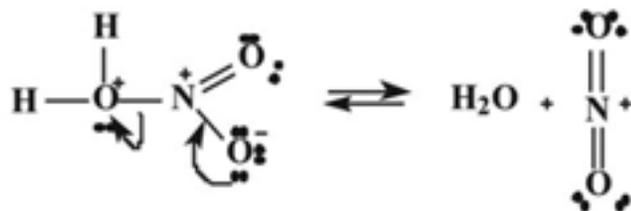
Etapa 1: O ácido nítrico aceita um próton do ácido mais forte HNO_3 .



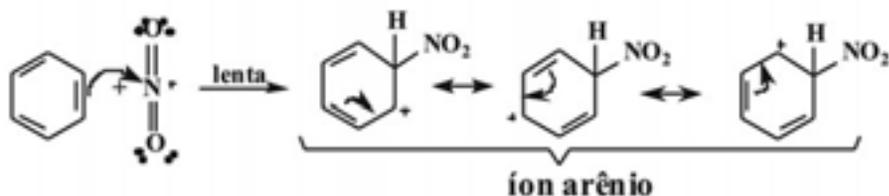
Íon nitrônio

Eletrófilo formado pela reação entre o ácido nítrico e o ácido sulfúrico fumegante.

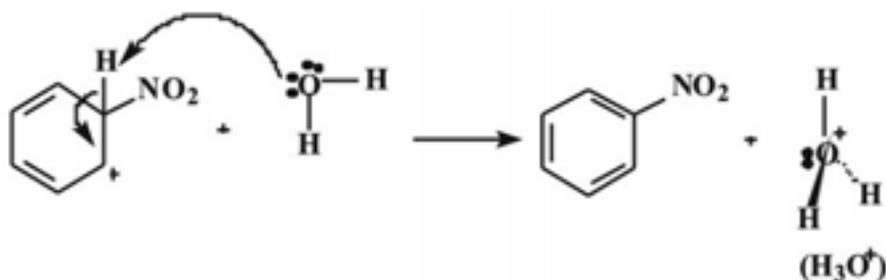
Etapa 2: O ácido nítrico protonado se dissocia para formar o eletrófilo real da reação - íon nitrônio (NO_2^+).



Etapa 3: Ataque eletrofílico. O íon nitrônio reage com o benzeno para formar um íon arênio estabilizado por ressonância.

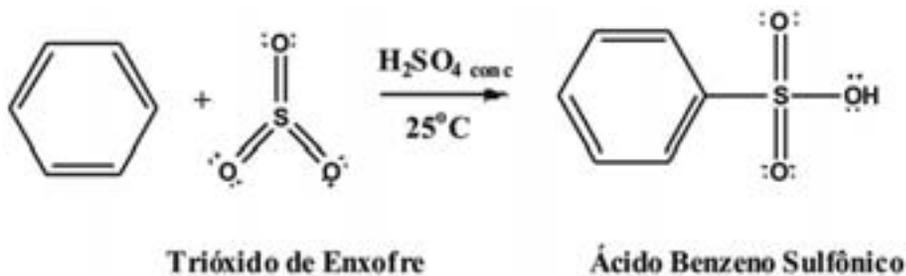


Etapa 4: Remoção de um próton do íon arênio para promover a regeneração da aromatização do sistema.



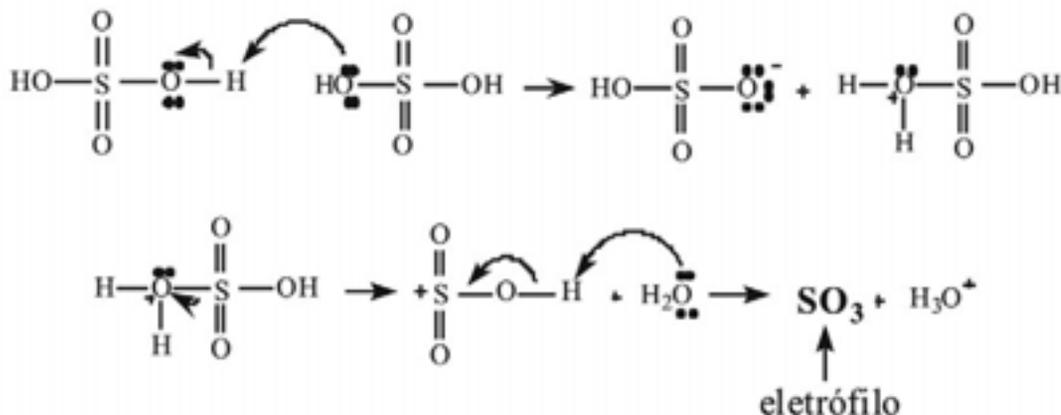
SULFONAÇÃO DO BENZENO

O benzeno reage com ácido sulfúrico fumegante à temperatura ambiente para produzir o ácido benzenossulfônico. O ácido sulfúrico fumegante é o ácido sulfúrico que contém trióxido de enxofre adicionado (SO_3). A sulfonação ocorre também em ácido sulfúrico puro, mas muito lentamente:

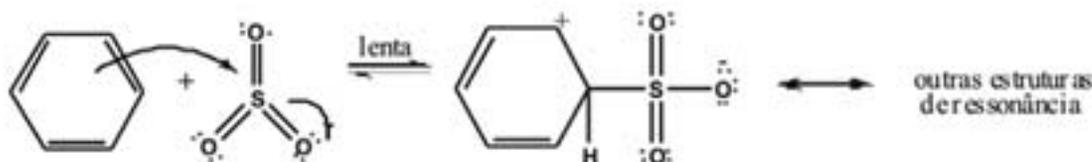


Em qualquer uma das reações, o eletrófilo parece ser o trióxido de enxofre. Em ácido sulfúrico concentrado, o trióxido de enxofre é produzido em um equilíbrio, no qual o H_2SO_4 age tanto como um ácido quanto como uma base.

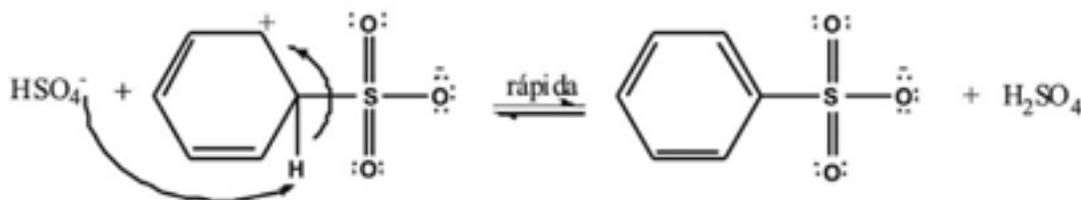
Etapa 1: Formação do eletrófilo.



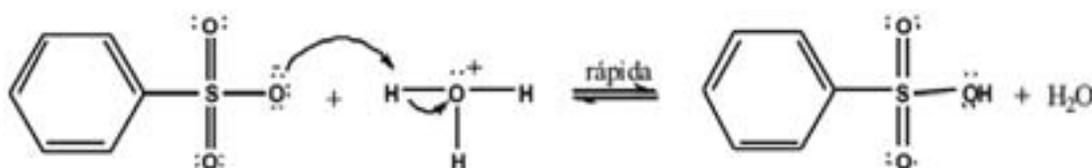
Etapa 2: O SO_3 é o verdadeiro eletrófilo que reage com o benzeno para formar um íon arênio



Etapa 3: Um próton é removido do íon arênio para formar o íon benzenosulfonato.



Etapa 4: O íon benzenosulfonato recebe um próton para transformar-se no ácido benzenosulfônico.



Todas as etapas estão em equilíbrio, incluindo a etapa 1, na qual o trióxido de enxofre é formado a partir do ácido sulfúrico. Isso significa que a reação como um todo também está em equilíbrio.

ALQUILAÇÕES DE FRIEDEL-CRAFTS

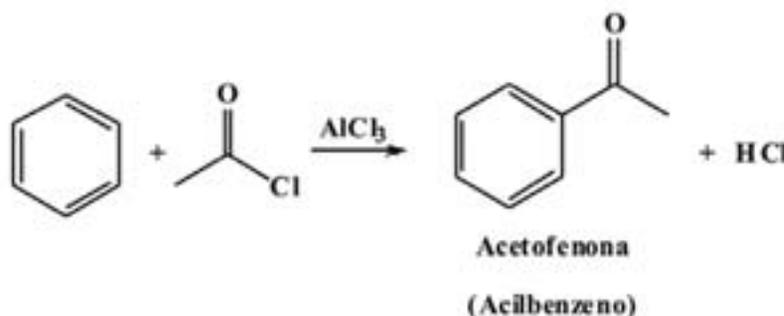
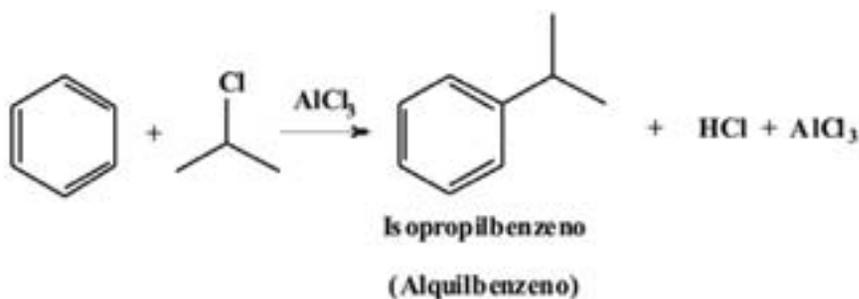
Em 1877 um químico francês, Charles Friedel, e seu colaborador norte-americano, James M. Crafts, descobriram novos métodos para a preparação dos alquilbenzenos e dos acilbenzenos como mostrado a seguir.



Charles Friedel (1832–1899).

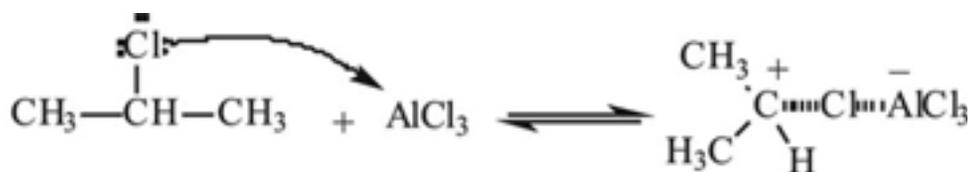


James Mason Crafts (1839–1917).

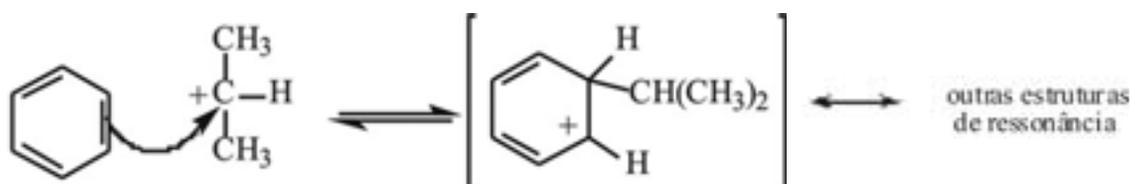


O mecanismo para a reação (mostrada nas seguintes etapas, com o cloreto de isopropila) começa com a formação de um carbocátion (etapa 1). O carbocátion, então, age como um eletrófilo (etapa 2) e ataca o anel benzênico para formar o íon arênio. O íon arênio (etapa 3) perde um próton para gerar o isopropilbenzeno.

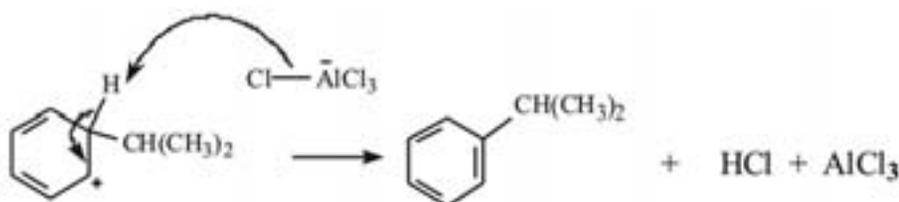
Etapa 1: Reação entre um ácido e uma base de Lewis formando um carbocátion.



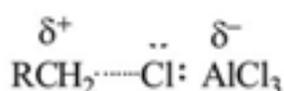
Etapa 2: O carbocátion, agindo como eletrófilo, reage com o benzeno para produzir um íon arênio.



Etapa 3: Um próton é removido do íon arênio para formar o isopropilbenzeno. Essa etapa também regenera o AlCl_3 e libera HCl .

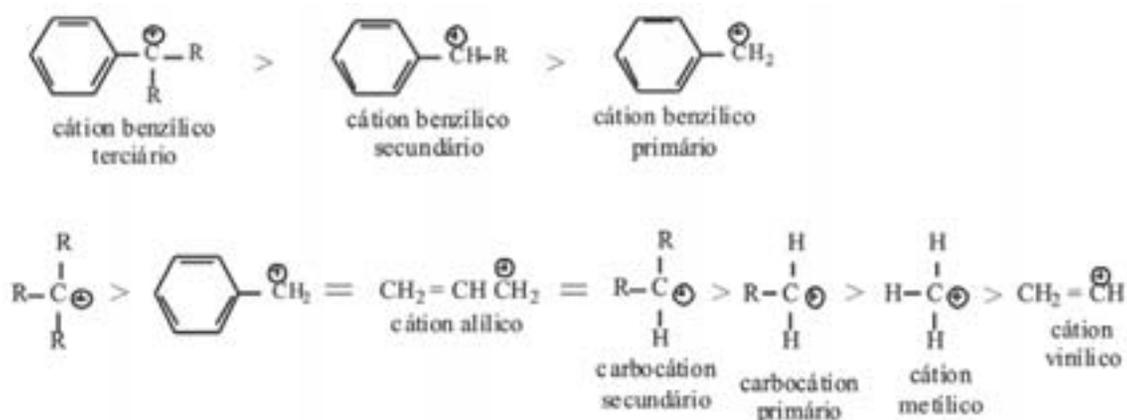


Um haleto primário não forma um carbocátion simples. Em vez disso, o cloreto de alumínio forma um complexo com o haleto de alquila, e esse complexo age como um eletrófilo. O complexo é aquele no qual a ligação carbono-halogênio é quase quebrada e aquele no qual o átomo de carbono tem uma carga positiva considerável:



Apesar de esse complexo não ser um carbocátion simples, ele age como se fosse, transferindo um grupo alquila positivo para o anel aromático. Esses complexos reagem de forma tão parecida com os carbocátions que também sofrem rearranjos típicos de carbocátions.

A seguir é mostrado um resumo da estabilidade relativa de alguns carbocátions.

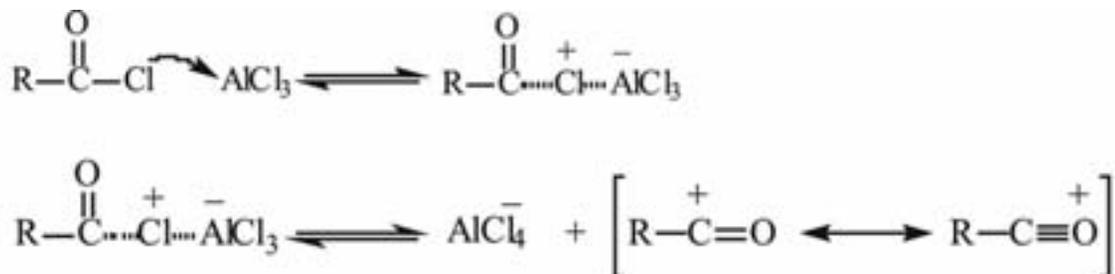


ACILAÇÕES DE FRIEDEL CRAFTS

A reação de acilação Friedel-Crafts é uma maneira eficiente de introduzir um grupo acila ($\text{RC}=\text{O}$) em um anel aromático. A reação normalmente é realizada através de tratamento do composto aromático com um cloreto de acila. A menos que o composto aromático seja um composto altamente reativo, a reação requer também a adição de, no mínimo, um equivalente em quantidade de matéria de um ácido de Lewis (como o AlCl_3).

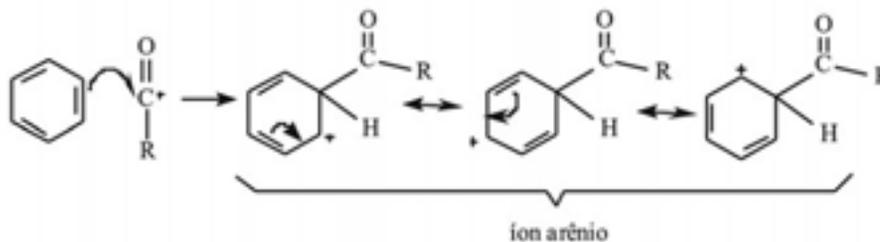
Na maioria das acilações Friedel-Crafts, o eletrófilo parece ser um íon acílio formado a partir do haleto de acila da seguinte maneira:

Etapa 1: Formação do íon acílio

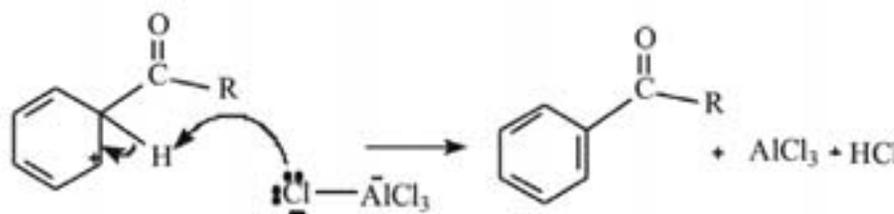


Íon acílio
(hibrido de ressonância)

Etapa 2: O **íon acílio**, agindo como um eletrófilo, reage com o benzeno para formar o íon arênio.



Etapa 3: Um próton é removido do íon arênio, formando a aril cetona.



Íon acílio

Estrutura de ressonância com a estrutura $[RC=O]^+$ ou $[ArC=O]^+$ onde a carga positiva está deslocalizada entre o carbono carbonílico e o oxigênio carbonílico.

LIMITAÇÕES DAS REAÇÕES DE FRIEDEL CRAFTS

Várias restrições limitam a utilidade das reações Friedel-Crafts:

1. Quando o carbocátion formado a partir de um haleto de alquila, alceno ou álcool pode rearranjar-se para um carbocátion estável, ele geralmente se rearranja, e o produto principal obtido da reação geralmente é aquele do carbocátion mais estável.
2. Reações Friedel-Crafts geralmente fornecem rendimentos baixos quando grupos retiradores de elétrons poderosos (por exemplo: $-\text{NO}_2$, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{COR}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$) estão presentes no anel aromático ou quando o anel contém um grupo $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ ou $-\text{NR}_2$. Isso se aplica tanto as alquilações quanto as acilações.

Os grupos retiradores de elétrons tomam o anel menos reativo, tornando-o deficiente em elétrons. Qualquer substituinte mais retirador (ou desativador) de elétrons do que um halogênio, isto é, qualquer grupo orientador meta torna um anel aromático muito deficiente em elétrons para sofrer uma reação Friedel-Crafts. Os grupos amino ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ ou $-\text{NR}_2$) reagem com os ácidos de Lewis utilizados para catalisar as reações Friedel-Crafts desativando o anel para a reação.

3. Frequentemente ocorrem polialquilações. Os grupos alquila são grupos doadores de elétrons e, uma vez que um é introduzido no anel benzênico, ele ativa o anel frente à substituição adicional. Entretanto, as poliacilações não são um problema nas acilações Friedel-Crafts.

O grupo acila (-COR) em si é um grupo retirador de elétrons e, ao formar um complexo com o AlCl_3 , na última etapa da reação, ele se torna ainda mais retirador de elétrons. Isso inibe fortemente a substituição adicional e torna a monoacilação fácil.

EFEITO DOS SUBSTITUENTES NA REATIVIDADE E NA ORIENTAÇÃO

Quando benzenos substituídos sofrem ataque eletrofílico, os grupos que já estão no anel afetam tanto a velocidade da reação quanto o sítio de ataque. Dizemos, conseqüentemente, que os grupos substituintes afetam tanto a reatividade quanto a orientação nas substituições eletrofílicas aromáticas. Podemos dividir os grupos substituintes em duas classes de acordo com a sua influência na reatividade do anel.

Grupos Ativadores: Aqueles que fazem com que o anel seja mais reativo que o benzeno.

Grupos Desativadores: Aqueles que fazem com que o anel seja menos reativo que o benzeno.

É possível dividir os grupos substituintes em duas classes de acordo com a maneira com que influenciam a orientação do ataque pelo eletrófilo que entra.

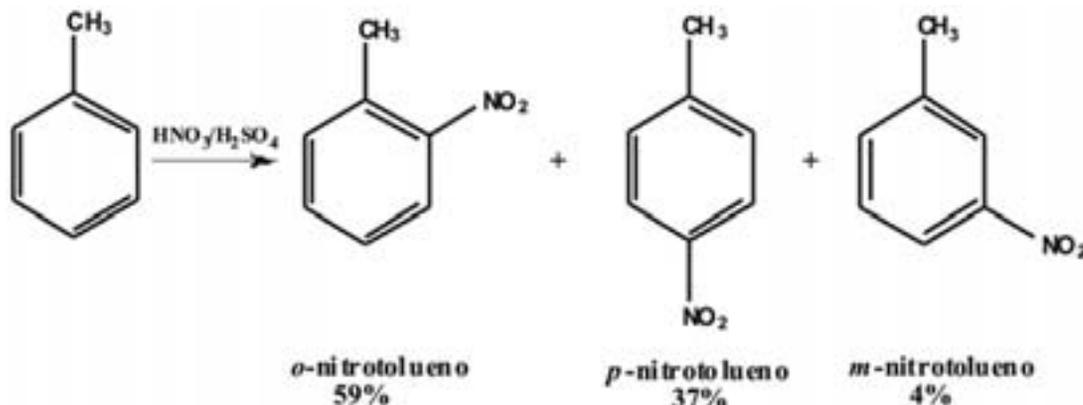
Grupos de Orientadores orto-para: Os substituintes tendem a realizar a substituição eletrofílica basicamente nas posições orto e para em relação a si mesmos porque dirigem o grupo que entra para essas posições.

Grupos de orientadores meta: Os substituintes tendem a dirigir o eletrófilo que entra para a posição meta.

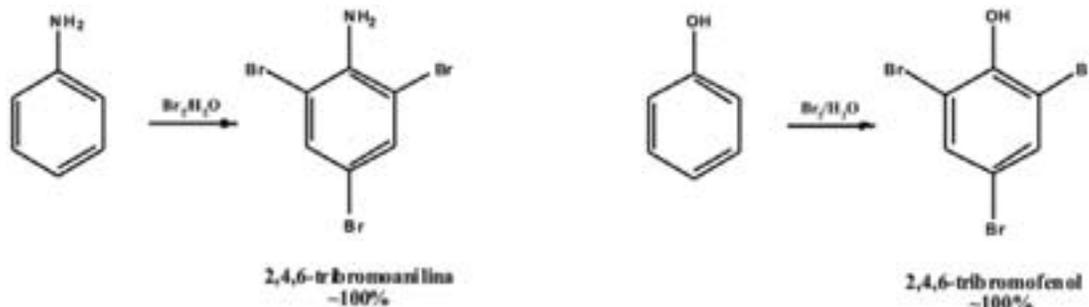
Tabela 1: Efeito dos substituintes na Substituição Eletrofílica Aromática

Orientadores <i>orto-para</i>	Orientadores <i>meta</i>
Fortemente Ativadores -NH ₂ , -NHR, -NR ₂ -OH, -O-	Moderadamente Desativadores -CN, -SO ₃ H -COOH, COOR -CHO, -COR
Moderadamente Ativadores -NHCOCH ₃ , -NHCOR -OCH ₃ , -OR	Fortemente Desativadores -NO ₂ -NR ₃ ⁺ -CF ₃ , -CCl ₃
Fracamente Ativadores -CH ₃ , C ₂ H ₅ , -R -C ₆ H ₅	
Fracamente Desativadores -F, -Cl, -Br, -I	

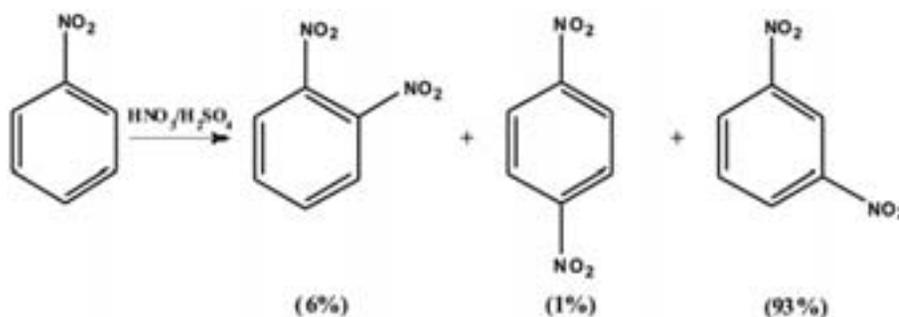
Por exemplo, o tolueno sofre substituição eletrofílica preferencialmente nas posições *orto* e *para*. Dos mononitrotoluenos obtidos da reação, 96% (59% + 37%) têm o grupo nitro em uma posição *orto* ou *para* e apenas 4% têm o grupo nitro em uma posição *meta*.



O grupo hidroxila e o grupo amino são grupos ativadores muito poderosos, assim como são poderosos orientadores *orto-para*. O fenol e a anilina reagem com o bromo em água (nenhum catalisador é necessário) para levar a produtos nos quais ambas as posições *orto* e *para* são substituídas.



O grupo nitro é um grupo desativador muito forte. O nitrobenzeno sofre nitração a uma velocidade de apenas 10^{-4} vezes àquela do benzeno. Quando o nitrobenzeno sofre nitração com ácidos nítrico e sulfúrico, 93% da substituição ocorre na posição *meta*.



REATIVIDADE - ORIENTAÇÃO

Vimos que determinados grupos ativam o anel benzênico frente à substituição eletrofílica, enquanto outros grupos desativam o anel.

Quando dizemos que um grupo ativa o anel, o que queremos dizer, naturalmente, é que o grupo aumenta a velocidade relativa da reação. Queremos dizer que um composto aromático com um grupo ativador reage mais rapidamente nas substituições eletrofílicas do que o benzeno.

Quando dizemos que um grupo desativa o anel, queremos dizer que um composto aromático com um grupo desativador reage mais lentamente do que o benzeno.

Os grupos substituintes afetam a estabilidade do estado de transição em relação aos reagentes. Os grupos doadores de elétrons tornam o estado de transição mais estável, enquanto os grupos retiradores de elétrons o tornam menos estável. Isso é razoável, porque o estado de transição lembra o íon arênio, e o íon arênio é um carbocátion deslocalizado.

Podemos explicar as propriedades retiradoras e doadoras de elétrons dos grupos com base em dois fatores: nos efeitos indutivos e nos efeitos de ressonância. Esses dois fatores determinam a orientação nas reações de substituição aromática eletrofílica.

O efeito indutivo de um substituinte surge da interação eletrostática da ligação polarizada com a carga positiva em desenvolvimento no anel, à medida que ele é atacado por um eletrófilo. Por exemplo, o átomo de bromo no bromobenzeno é mais eletronegativo do que o carbono, então o carbono do anel terá carga parcial positiva. Os halogênios são todos mais eletronegativos do que o carbono e exercem um efeito indutivo retirador de elétrons. O ataque por um eletrófilo será retardado porque isso levará a uma carga positiva completa adicional no anel. Outros grupos como têm um efeito indutivo retirador de elétrons porque o átomo diretamente ligado ao anel contém uma carga positiva parcial ou completa.

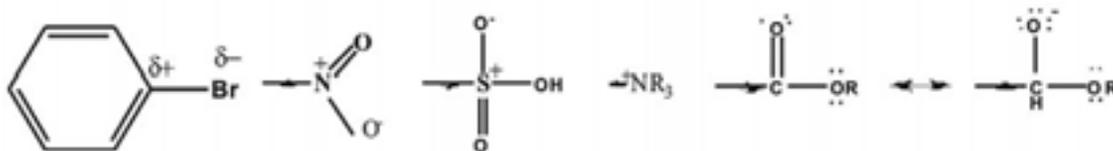
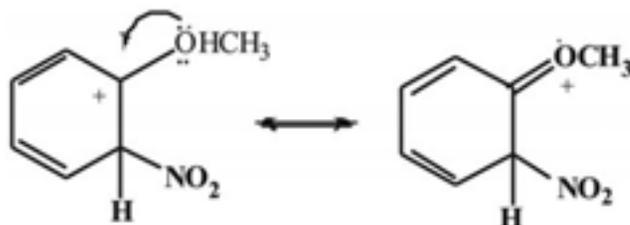


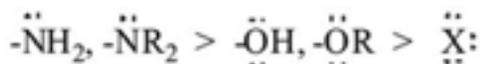
Figura 3: Grupos retiradores de elétrons com uma carga total ou parcial no átomo ligado ao anel.

O efeito de ressonância de um substituinte refere-se à possibilidade de a presença do grupo em aumentar ou diminuir a estabilização de ressonância do íon arênio intermediário. O substituinte pode, por exemplo, fazer com que um dos três contribuintes para o híbrido de resso-

nância para o íon arênio seja melhor ou pior do que o hidrogênio. Além disso, quando o substituinte é um átomo contendo um ou mais pares de elétrons não-ligantes, ele pode emprestar estabilidade extra ao íon arênio, fornecendo um *quarto* contribuinte de ressonância no qual a carga positiva localiza-se no substituinte:



O efeito de ressonância por doação de elétrons aplica-se com decrescente da força nos grupos



Os grupos amino são altamente ativadores, os grupos hidroxila e alcóxila são um pouco menos ativadores, e os substituintes de halogênio são fracamente desativadores. Para os halogênios essa ordem pode estar relacionada à eletronegatividade dos átomos com o par não-ligante. Quanto mais eletronegativo é o átomo, menos ele aceita a carga positiva (o flúor é o mais eletronegativo, o nitrogênio o menos). Esses átomos (Cl, Br e I) são todos maiores do que o carbono e, conseqüentemente, os orbitais que contêm os pares não-ligantes estão ainda mais afastados do núcleo e não se superpõem bem com o orbital $2p$ do carbono. Isso é um fenômeno geral: Os efeitos de ressonância não são bem transmitidos entre os átomos de diferentes períodos na tabela periódica.

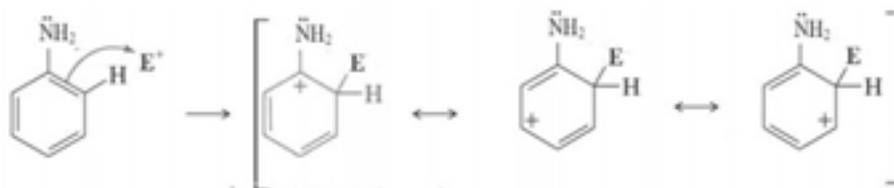
GRUPOS ORIENTADORES

O grupo amino não é apenas um poderoso grupo ativador, mas é também um poderoso orientador *orto-para*. O efeito indutivo do grupo amino o torna ligeiramente retirador de elétrons. O nitrogênio, como sabemos, é mais eletronegativo do que o carbono. Entretanto, a diferença entre as eletronegatividades do nitrogênio e do carbono na anilina não é grande, porque o carbono do anel benzênico está hibridizado sp^2 e, assim, ele é um pouco mais eletronegativo do que seria se estivesse hibridizado sp^3 .

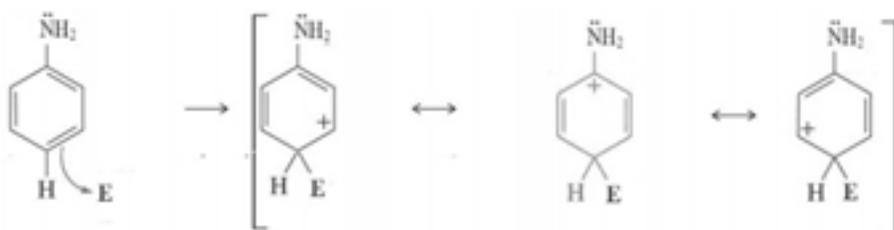
O efeito de ressonância do grupo amino é muito mais importante do que o seu efeito indutivo na substituição aromática eletrofílica, e o torna um grupo fortemente doador de elétrons. Podemos entender esse efeito

se escrevermos as estruturas de ressonância para os íons arênio que surgiriam do ataque *orto*, *meta* e *para* na anilina:

Ataque em *orto*



Ataque em *para*



Ataque em *meta*

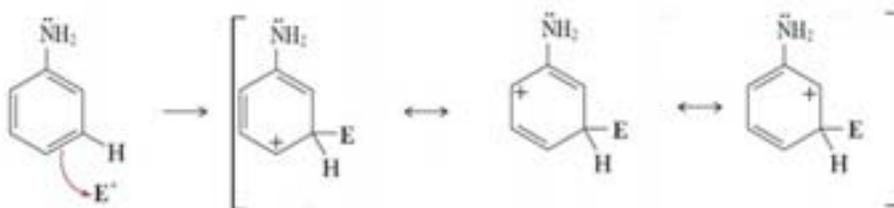


Figura 4: Estruturas de ressonância para o íon arênio da anilina a partir do ataque do eletrófilo nas posições *orto*, *para* e *meta*.

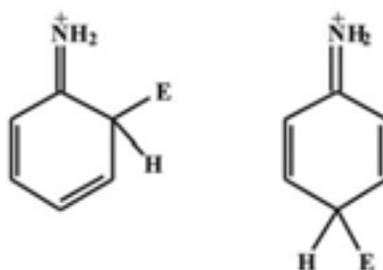


Figura 5: Contribuintes estáveis para a anilina frente os ataques *orto* e *para*.

Vemos que quatro estruturas de ressonância razoáveis podem ser escritas para os íons arênio resultantes do ataque *orto* e *para*, enquanto apenas três podem ser escritas para o íon arênio que resulta do ataque *meta*. Isso sugere que os íons arênio substituídos em *orto* e *para* devem ser mais estáveis.

As estruturas relativamente estáveis que contribuem com o híbrido para os íons arênio substituídos em *orto* e *para* são de maior importância porque os pares de elétrons não-ligantes do nitrogênio formam uma ligação extra com o carbono do anel Figura 5. Essa ligação extra – e o fato de todos os átomos em cada uma dessas estruturas terem um octeto externo de elétrons – torna essas estruturas as mais estáveis de todos os contribuintes.

Uma vez que essas estruturas são anormalmente estáveis, elas dão uma grande - *e estabilizante* – contribuição para o híbrido. Isso significa que os íons arênio em si são consideravelmente mais estáveis do que o íon arênio que resulta do ataque *meta*. Os estados de transição que levam aos íons arênio substituídos em *orto* e *para* ocorrem a energias livres anormalmente baixas. Como resultado, os eletrófilos reagem nas posições *orto* e *para* muito rapidamente.

Os halogênios como grupos substituintes apresentam efeitos indutivos e de ressonância da seguinte maneira. Através do seu efeito indutivo retirador de elétrons, os grupos halo tornam o anel mais deficiente em elétrons do que o benzeno. Isso faz com que a energia livre de ativação para qualquer reação de substituição eletrofílica aromática seja maior do que para o benzeno e, conseqüentemente, os grupos halo são desativadores.

Entretanto, através do efeito de ressonância doador de elétrons, os substituintes halo fazem com que as energias livres de ativação que levam à substituição *orto* e *para* sejam mais baixas do que a energia livre levando à substituição *meta*. Isso torna os substituintes halo orientadores *orto-para*.

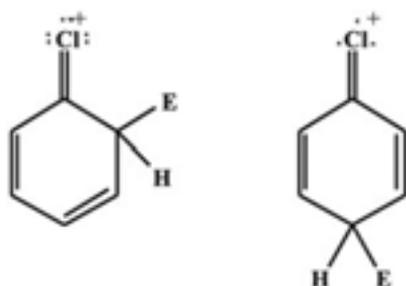
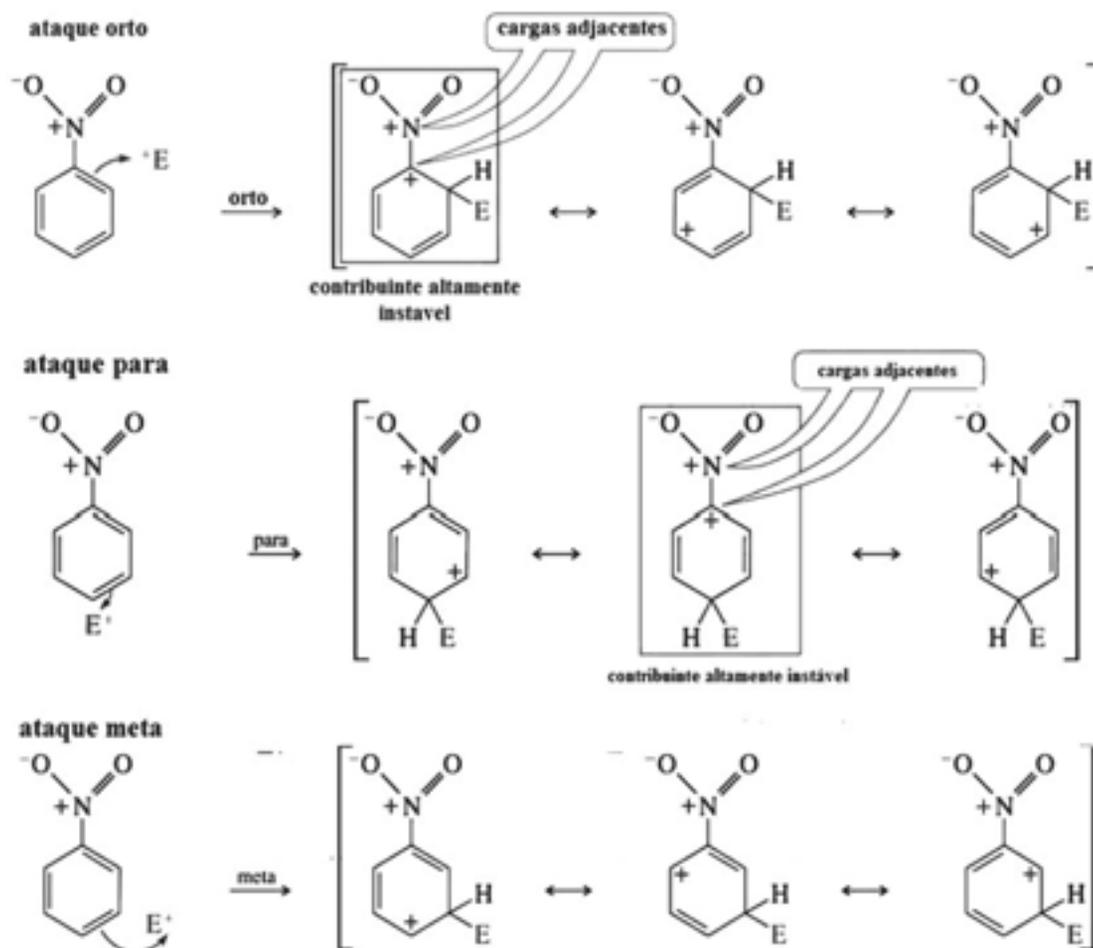


Figura 6: Contribuintes estáveis no ataque em *orto* e *para* do clorobenzeno.

Todos os grupos orientadores *meta* têm uma carga positiva parcial ou uma carga positiva total no átomo diretamente ligado ao anel. Como um exemplo típico, vamos considerar o grupo nitro.

O grupo nitro é fortemente retirador de elétrons. Ele é um grupo desativador forte e um poderoso orientador *meta* nas reações de substituição aromática eletrofílica. O grupo nitro afeta a velocidade da reação fazendo com que o estado de transição que leva ao íon arênio seja altamente instável. Ele faz isso retirando elétrons do carbocátion em desenvolvimento, aumentando, assim, a carga positiva no anel:

Podemos entender como o grupo nitro afeta a *orientação* na substituição aromática eletrofílica se examinarmos as estruturas de ressonância para o íon arênio que seria formado quando um eletrófilo atacasse as posições *orto*, *meta* e *para* do nitrobenzeno.



Vemos, nas estruturas de ressonância para o íon arênio surgindo dos ataques *orto* e *para*, que *uma estrutura contribuinte* é altamente instável *com relação a todas as outras porque a carga positiva está localizada no carbono do anel que contém o grupo retirador de elétrons*. Não vemos tal estrutura de ressonância altamente instável no íon arênio que surge do ataque meta. Isso significa que o íon arênio formado pelo ataque meta poderia ser considerado o mais estável dos três. Esperaríamos também que o estado de transição que leva ao íon arênio substituído em meta fosse o mais estável e, conseqüentemente, que o ataque *meta* seja favorecido. O grupo nitro é um orientador *meta* poderoso.

CONCLUSÃO

Nesta unidade você pode observar que reações de *substituição aromática eletrofílica* (SArE) são características de compostos aromáticos. Esta reação é iniciada pelo ataque ao anel aromático por um eletrófilo, formando um carbocátion intermediário chamado íon arênio, estabilizado por ressonância. Devemos lembrar que esta reação pode ser influenciada pela presença de substituintes presentes no anel quanto a sua orientação e velocidade. Como exemplos de reações SArE temos: halogenação (onde o eletrófilo é um **íon halônio** formado pela interação entre o halogênio com um ácido de Lewis), nitração (aqui, o eletrófilo é o íon nitrônio formado a partir de HNO_3 em presença de H_2SO_4), sulfonação (nesta reação o eletrófilo é a espécie SO_3 ou HSO_3^- , dependendo das condições experimentais), alquilação (a espécie eletrofílica é um carbocátion formado a partir da reação entre um haleto de alquila e um ácido de Lewis) e, finalmente, acilação (o eletrófilo é um íon acílio formado a partir da reação entre um haleto de acila e um ácido de Lewis).

Íon halônio

Eletrófilo formado pela reação entre um halogênio e um ácido Lewis.



RESUMO

Uma reação de substituição aromática eletrofílica ocorre em duas etapas: a reação inicial de um eletrófilo, E^+ , com o anel aromático, seguido da perda de um íon H^+ de um intermediário carbocátion estabilizado por ressonância que finalmente regenera o anel aromático. Existem as reações de halogenação, nitração e sulfonação. As reações de acilação e alquilação de Friedel-Crafts, que envolvem a reação de um anel aromático com um carbocátion eletrofílico, são particularmente úteis. Entretanto, ambas apresentam suas limitações pelo fato de que o anel aromático deve ser pelo menos tão reativo quanto o halobenzeno. Além disso, nas reações de alquilação de Friedel-Crafts frequentemente ocorrem a polialquilação e rearranjos dos carbocátions. Os grupos substituintes no anel benzênico afetam tanto a reatividade do anel em relação a próxima substituição como também a orientação do substituinte que está entrando. Os grupos substituintes podem ser classificados como ativadores dirigentes *orto* e *para*, desativadores dirigentes *orto* e *para* ou desativadores dirigentes *meta*. Os grupos substituintes influenciam o anel aromático pela combinação dos efeitos indutivos de ressonância. Os efeitos de ressonância são transmitidos por meio das ligações π ; os efeitos indutivos são transmitidos pelas ligações σ .



ATIVIDADES

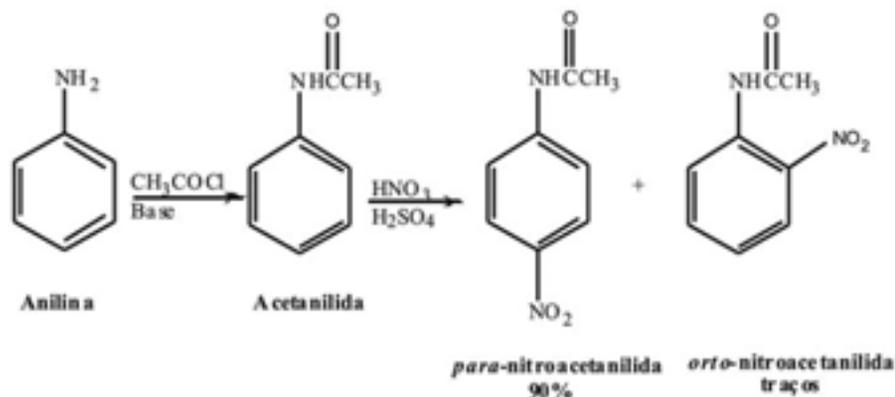
1. Começando com a anilina esboce a síntese:

a) *para*-nitroanilina; b) *orto*-nitroanilina.

a) Você poderia propor a nitração direta da *para*-nitroanilina, entretanto há de se fazer algumas considerações. *Grupos ativadores muito poderosos, tais como os grupos amino fazem com que o anel benzênico seja tão reativo que reações indesejáveis podem ocorrer.* Alguns reagentes utilizados para as reações de substituição eletrofílica, tais como o ácido nítrico, também são *agentes oxidantes fortes*. Tanto os eletrófilos quanto os agentes oxidantes procuram elétrons. Assim, o grupo amino não apenas ativa o anel frente à substituição eletrofílica, mas também o ativam frente à oxidação. A nitração da anilina, por exemplo, resulta na destruição considerável do anel benzênico porque ele é oxidado pelo ácido nítrico. A nitração direta da anilina, conseqüentemente, não é um método satisfatório para a preparação da *p*-nitroanilina.

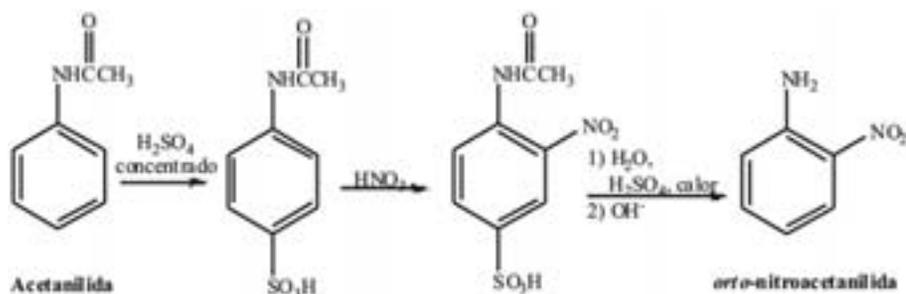
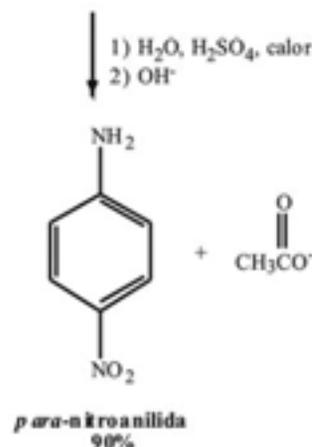
O tratamento da anilina com cloreto de acetila, CH_3COCl , ou anidrido acético, $(CH_3CO)_2O$, converte a anilina em acetanilida. O grupo amino é convertido em um grupo acetamido ($?NHCOCH_3$), um grupo apenas moderadamente ativador e que não torna o anel altamente sus-

cetível à oxidação. Com a acetanilida, a nitração direta toma-se possível. A nitração da acetanilida fornece a *p*-nitroacetanilida em rendimento excelente com apenas traços do isômero orto. A hidrólise ácida da *p*-nitroacetanilida remove o grupo acetila e fornece a *p*-nitroanilina em bom rendimento.



b) A síntese que acabamos de esboçar não seria um método satisfatório para síntese da *orto*-nitroanilina, porque apenas traços dela são obtidos na reação de nitração. O grupo acetamido é simplesmente um orientador *para* em muitas reações. A bromação da acetanilida, por exemplo, fornece a *p*-bromoacetanilida quase exclusivamente. O ácido sulfônico pode ser utilizado como um “grupo bloqueador”.

Podemos remover o grupo ácido sulfônico através de dessulfonação em um estágio posterior. Nesse exemplo, o reagente utilizado para a dessulfonação (H₂SO₄ diluído) remove também convenientemente o grupo acetila que empregamos para “proteger” o anel benzênico da oxidação pelo ácido nítrico.



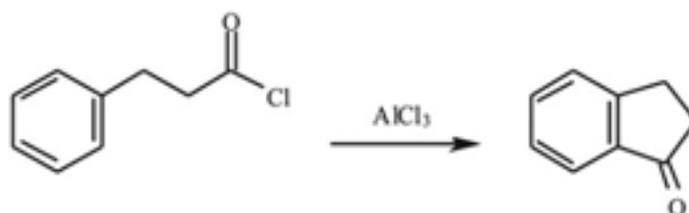


PRÓXIMA AULA

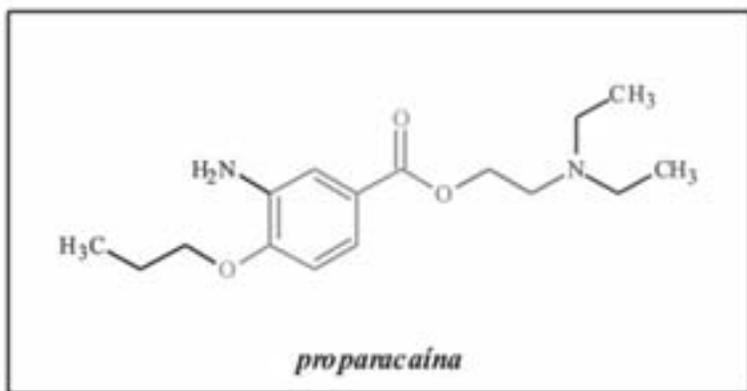
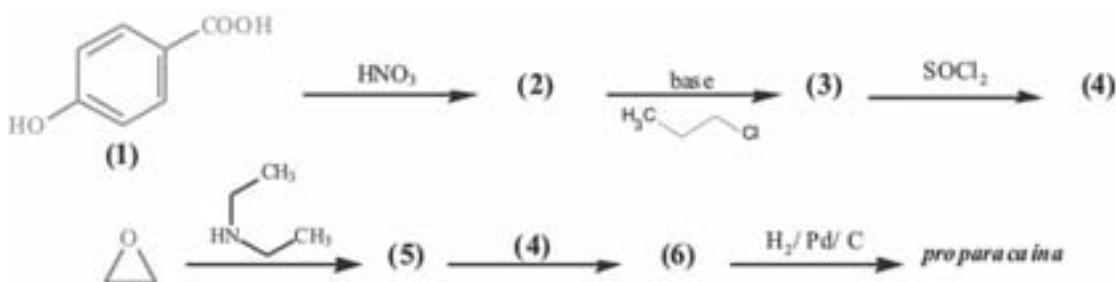
Na próxima aula você irá ver as outras famílias de compostos orgânicos (álcoois e éteres, aldeídos e cetonas, ácidos carboxílicos e derivados e um pouco sobre os compostos heterocíclicos), suas propriedades, reatividade e síntese.

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Proponha um mecanismo para a seguinte reação:



2. O anestésico local propacaína é obtido a partir da seqüência de reações abaixo. Deduza a estrutura de cada produto e escreva o mecanismo de cada etapa.



REFERÊNCIAS

SOLOMONS, T. W. G. e Fryhle, C. B. **Química Orgânica 1**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

MC MURRY, John. **Química Orgânica**. v.1. 6 ed. São Paulo: Thompson, 2005.

BRUCE, P. Y. **Química Orgânica**. v. 1. 4 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

VOLLHARDT, K. P. C; SCHORE, Neil E. **Química Orgânica: estrutura e Função**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.