

05/11/2024

Reações de substituição aromática

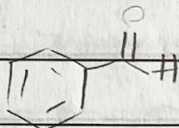
1

1. Reatividade de compostos aromáticos
2. Reações de S_EAr : nitração, sulfonação, halogenação e alc./alc. de Friedel-Crafts
3. Efeitos diretores

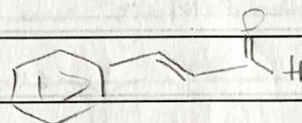
Exemplos de compostos aromáticos $\rightarrow$ aroma



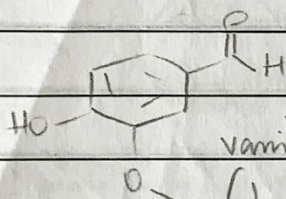
benzeno



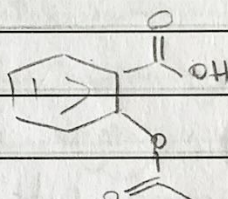
benzaldeído
(óleo de amêndoas)



cinnamaldeído
(óleo de cereja)



vanilina
(baunilha)

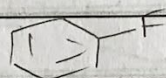


Ácido acetilsalicílico
(AAS, aspirina)

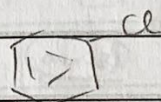
* Presença de aromas e com uma unidade C_6H_6 que mantém suas propriedades em quase todas as transformações

IA) Nomenclatura de compostos aromáticos

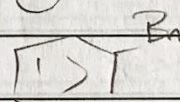
$\rightarrow$ Compostos simples: prefixo + benzeno



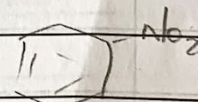
Fluorobenzeno



Clorobenzeno

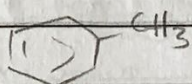


Bromobenzeno

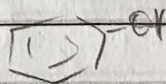


Nitrobenzeno

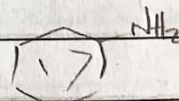
$\rightarrow$ Nomes comuns:



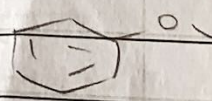
Metilbenzeno
(Toleno)



Hidroxibenzeno
(Fenol)



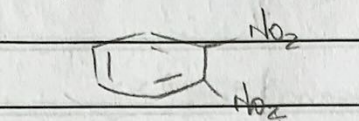
Aminobenzeno
(anilina)



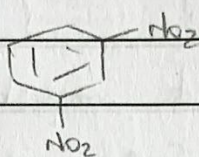
Metoxibenzeno
(anisol)

2

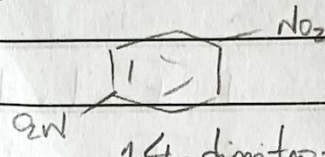
→ posições RELATIVAS (dois substituintes):



o-dinitrobenzene
(orto)

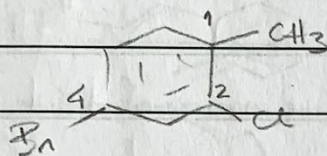


m-dinitrobenzene
(meta)

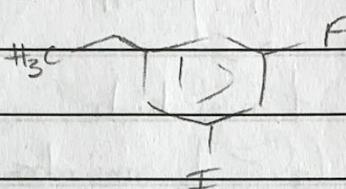


p-dinitrobenzene
(para)

→ Mais que 2 subs: números



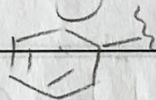
4-bromo-2-chloro-1-methylbenzene



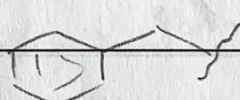
1-chloro-3-fluoro-5-iodobenzene

Memor numeração possível e listagem em ordem alfabética

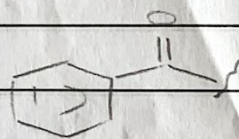
→ Benzeno como substituinte:



Fenil
(-Ph)

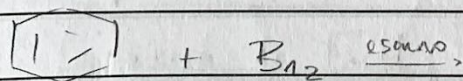
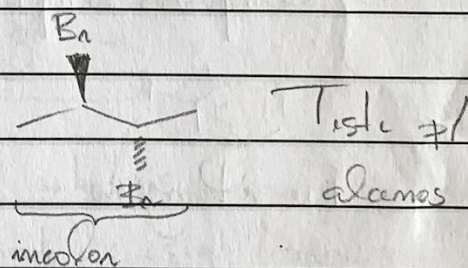
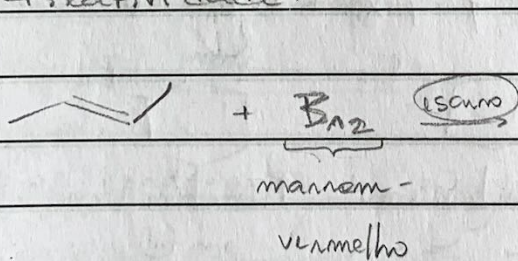


Benzil
(-Bm)



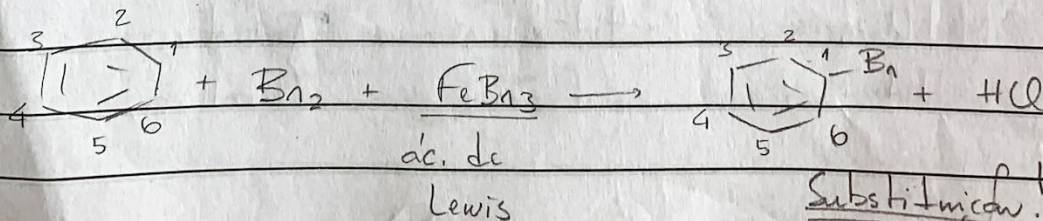
Benzoil
(-Bz)

[1] Reatividade:



+ Br₂ escura

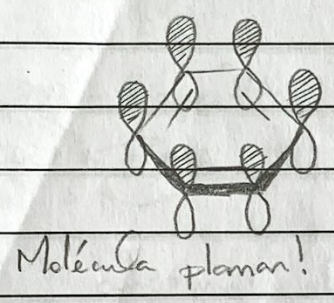
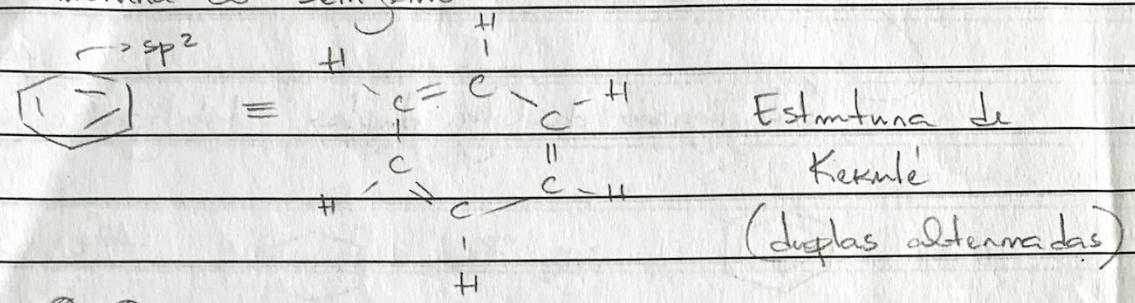
Não há reação (solução mantém a cor marrom - vermelha)



Hipóteses:

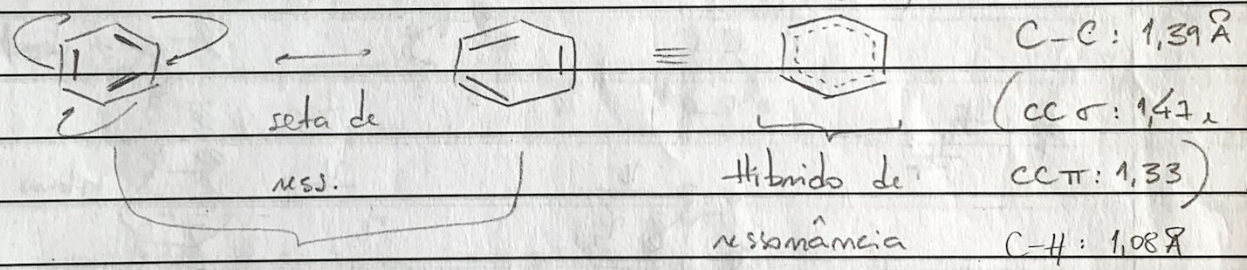
- a. H-1 mais propenso a ser substituído que os demais
- b. Todos são igualmente propensos e numericamente equivalentes conclusão

* Estrutura do benzeno:



Orbitais $2p$ possuem energia compatível e geometria adequada para interação, promovendo conjugação (deslocalização eletrônica)

(10.1021/acs.jpcc.4c202035)



Formas canônicas

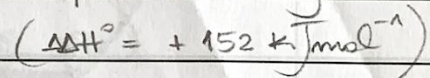
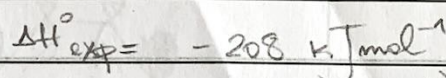
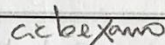
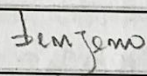
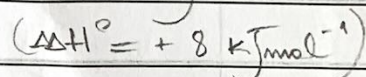
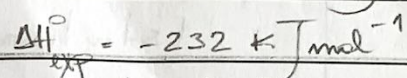
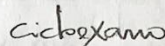
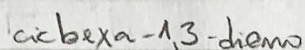
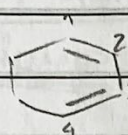
$\hookrightarrow$ NÃO estão em equilíbrio!

$\hookrightarrow$ Todas as ligações $C-C$ e $C-H$ têm comprimento igual, tornando todos os átomos de C e H equivalentes entre si.

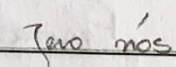
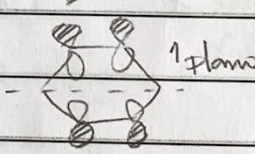
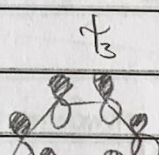
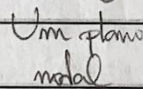
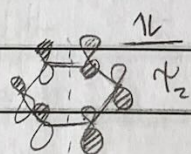
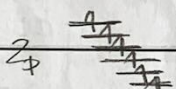
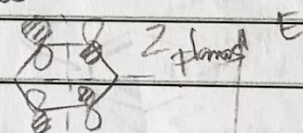
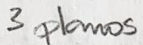
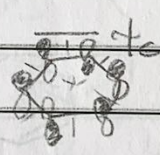
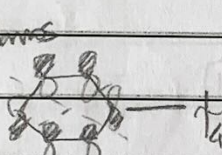
* Estabilidade de compostos aromáticos:

Similar às ligações $C=C$ trans, cis e gem: calores de hidrogenação

Ex.:



~~2 plus~~

 γ_2 e γ_3 :

orbitais
degenerados
(ψ_4 e ψ_5)

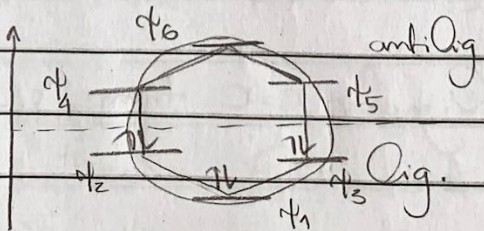
b. Diagrama de Frost:

4. Limba

horizontal ao meio

5. PpHa

os orbitais



antiQig

Qig.

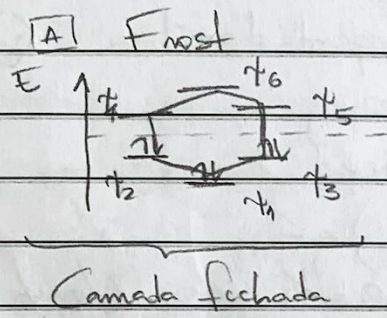
1. Polígono correspondente ao n° de cantos no anel
c/ 1 vértice p/ 1 baixo.
2. Círculo em volta
3. Traços p/ intersecção

→ Critério de aromaticidade de Hückel

↳ Erich Hückel, 1931

"Compostos cíclicos e planares, cuja contagem de elétrons π , quando igualada a $4m+2$, com $m \in \mathbb{Z}_{\neq 0}$ (0, 1, 2, 3...) são denominados aromáticos"

EX.: BENZENO, 

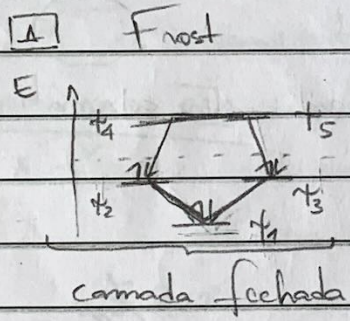


B Hückel

$$\sum e^-(\pi) = 6$$
$$4m+2 = 6$$
$$m = \frac{6-2}{4} = 1, 1 \in \mathbb{Z}_{\neq 0}$$

∴ benzeno é aromático

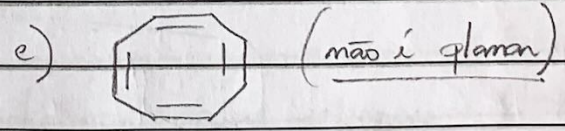
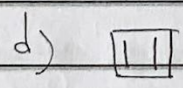
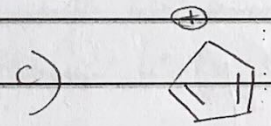
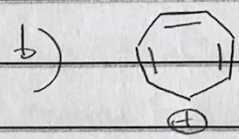
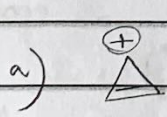
EX.: Ânion ciclopentadienil,  — aromático!



B Hückel

$$\sum e^-(\pi) = 6$$
$$4m+2 = 6$$
$$m = \frac{6-2}{4} = 1, 1 \in \mathbb{Z}_{\neq 0}$$

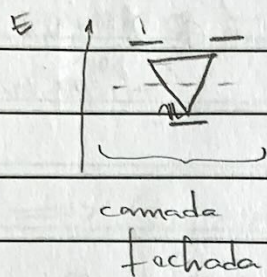
06/11 EX.: Comente sobre a aromaticidade dos seguintes compostos:



6

a) Cátion ciclopropílico:  , $\Sigma e^- (\pi) = 2$

[A] Frost



[B] Hückel

$$\Sigma e^- (\pi) = 2$$

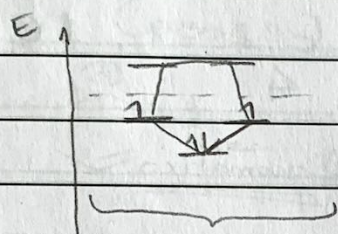
$$4m + 2 = 2, m = 0 \in \mathbb{Z}_0$$

$\therefore$ cátion ciclopropílico é aromático

b) Aromático

c) Cátion ciclopentadienílico:  , $\Sigma e^- = 4$
(π)

[A] Frost



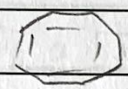
[B] Hückel

$$\Sigma e^- (\pi) = 4$$

$$4m + 2 = 4, m = 1/2 \notin \mathbb{Z}_0$$

$\therefore$ cátion C_5H_5^+ é antiaromático

d) Antiaromático

d) Ciclooctatetraeno:  , $\Sigma e^- (\pi) = 8$
Não é planar: NÃO aromático!

Decisão:

É planar,
cíclico e possui
eletrons π ?

Sim

$$\Sigma e^- = 4m + 2$$

$m \in \mathbb{Z}_0 \rightarrow$ aromático

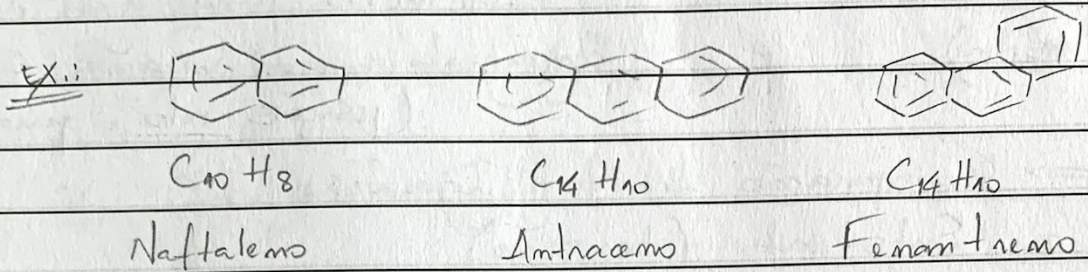
$m \notin \mathbb{Z}_0 \rightarrow$ antiaromático

NÃO

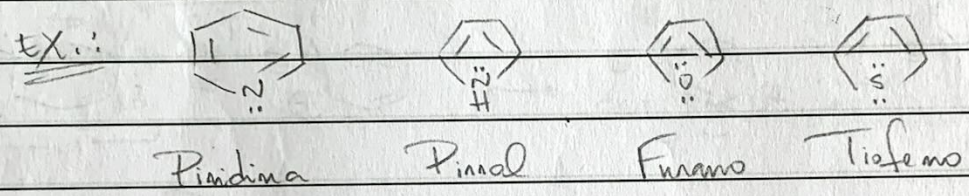
não-aromático

* Compostos não-aromáticos têm propriedades muito distintas de aromáticos e antiaromáticos são menos estáveis que seus análogos abertos

Outros compostos aromáticos de interesse são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs ou HPAAs) também chamados de benzênoides.

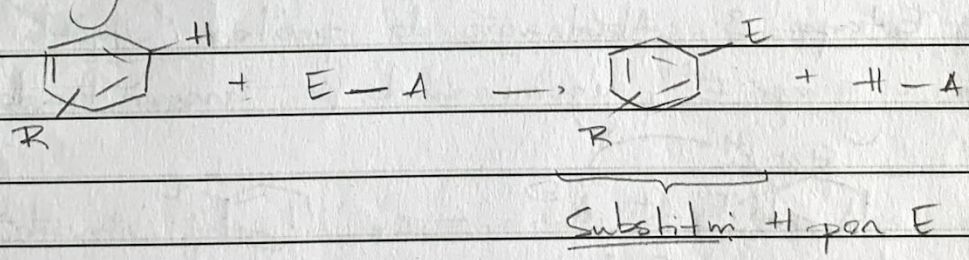


Além dos benzênoides, há os compostos heterocíclicos aromáticos



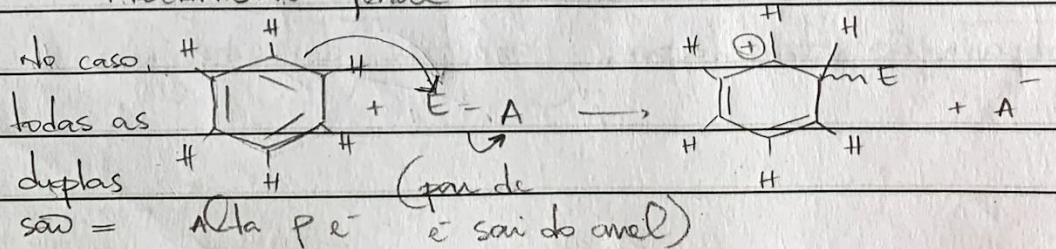
2. Reações de Substituição Eletrofílica Aromática (SEAr)

* Reação geral: reagente é o eletrófilo



> Estratégia importante para introduzir grupos diversos no anel aromático

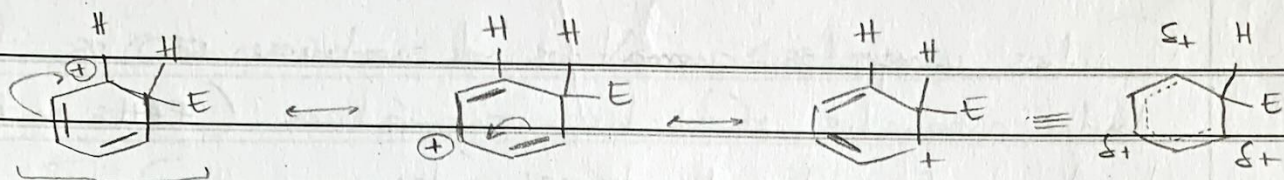
Mecanismo geral:



Etapa 1:

Ataque nucleofílico - Oco do benzeno, formando o complexo σ !

8

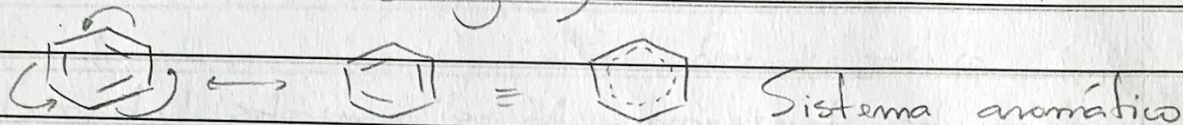


complexo σ
(íon ARÊNIO)

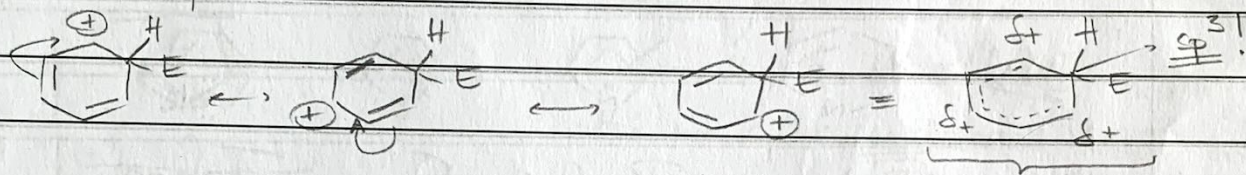
• Íon arênio possui carga positiva conjugada com as ligações $C=C$!
(posições orto e para)

$\Rightarrow$ Comparação de conjugações:

a. Substrato (benzeno):



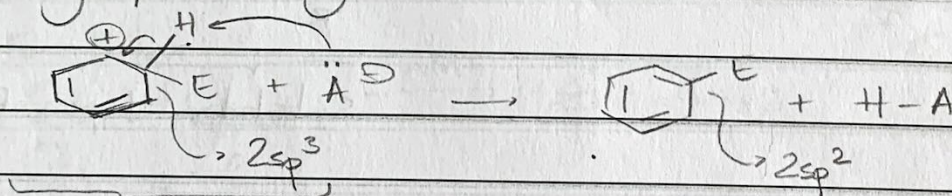
b. Complexo $-\sigma$:



Sistema não-aromático

A quebra da aromaticidade faz com que o intermediário tenha E maior que o benzeno

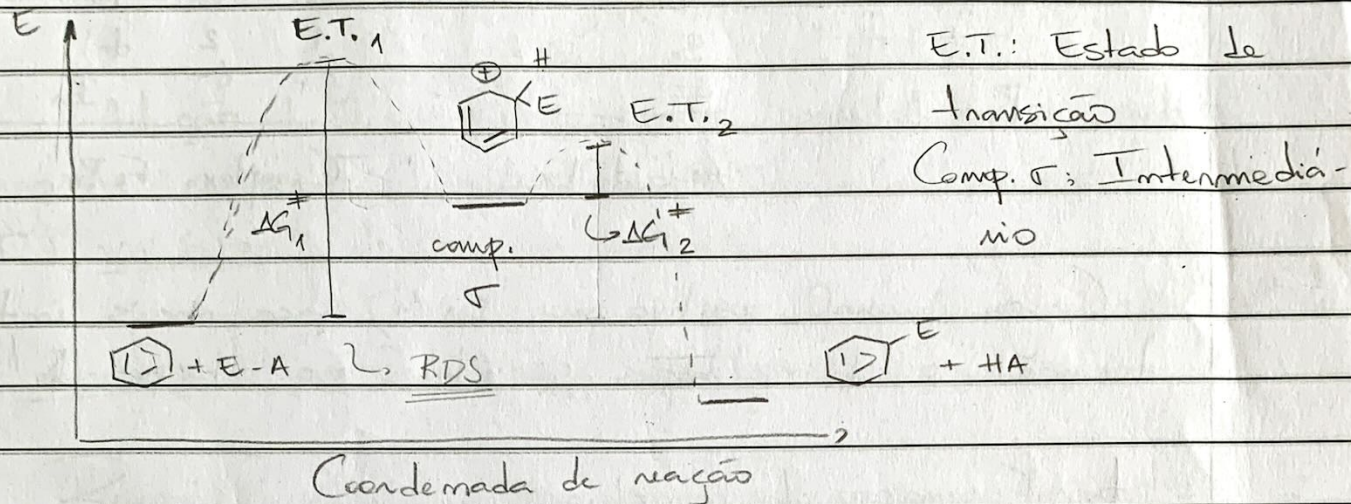
• Etapa 2: Abstração do próton ligado ao carbono com o grupo E, regenerando a aromaticidade



2e⁻ da ligação
C-H vão para
o anal

• Comparação de etapas: gráfico de energia

- a. Etapa 1 (complexo σ): Quebra de aromaticidade. ⑨
de desestabiliza o sistema (endotérmica)
- b. Etapa 2: restauração da aromaticidade estabiliza o sistema (exotérmica)



* $\Delta G_1^\ddagger$ e $\Delta G_2^\ddagger$: Variação de energia de Gibbs de Transição

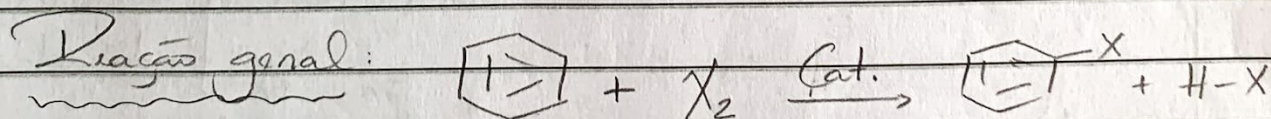
$\Delta G_1^\ddagger$: barreira energética para formar o complexo- σ

$\Delta G_2^\ddagger$: " " para formar o produto

$\rightarrow \Delta G_1^\ddagger > \Delta G_2^\ddagger$: Complexo σ é mais difícil de formar que o produto

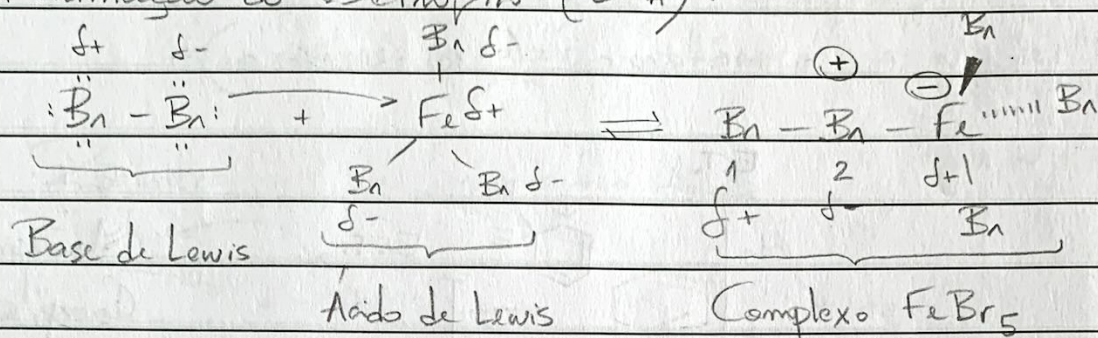
$\rightarrow$ Formação do complexo σ é a etapa lenta e determinante da velocidade. Logo, mudanças no anel aromático, alterando a estabilidade do complexo σ , impactam mais que mudanças no E-A!

2a. Halogenação de anéis aromáticos

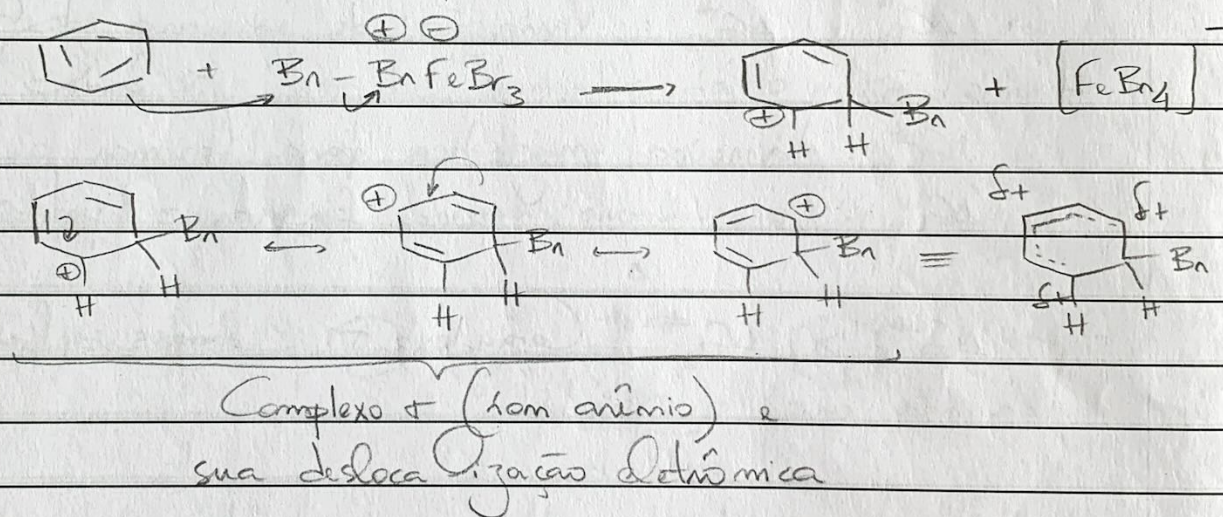


$\text{X} = \text{Cl}$, Cat. = AlCl_3 ou FeCl_3

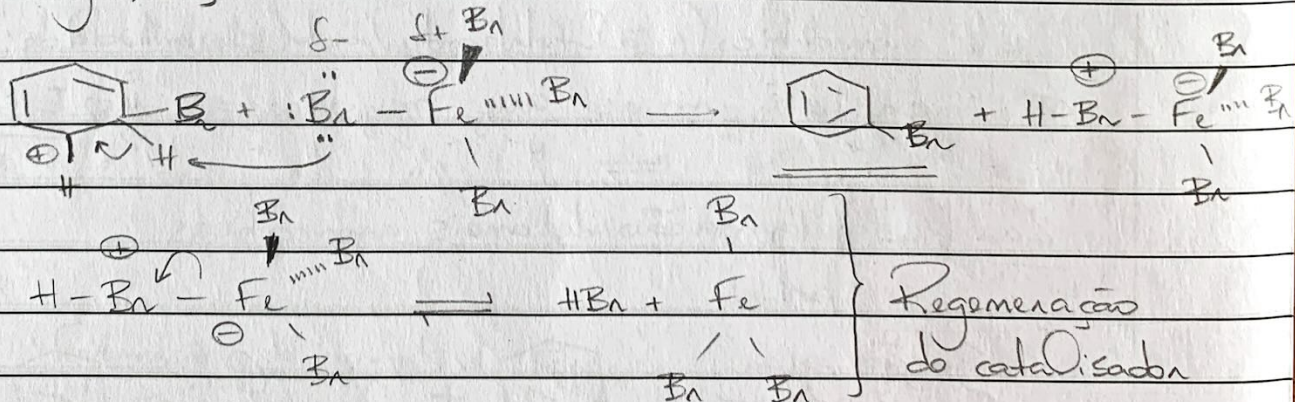
Br , Cat. = FeBr_3

Mecanismo:a. Formação do diatrófilo (E-A):

Carga parcial positiva no Bn (1) fica mais intensa, tornando o átomo mais suscetível ao ataque do benzeno

b. Formação do complexo π :

c. Regeneração da aromaticidade:



Sempre abstrai o próton do C-E; $\neq$ restaurar a aromaticidade

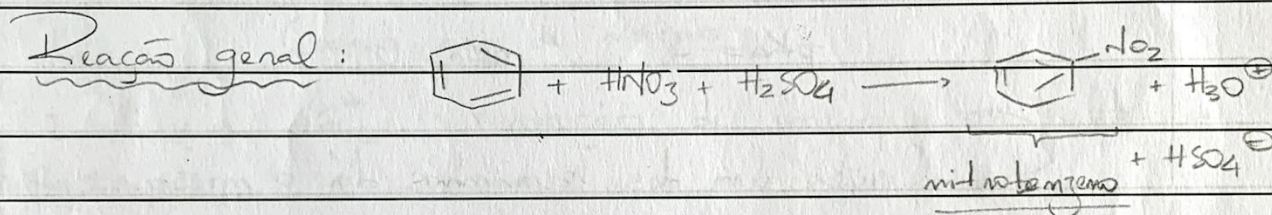
⇒ Mecanismo c/ Cl_2 e AlCl_3 / FeCl_3 é idêntico

* Adição de F_2 : Difícil limitar a apenas uma substituição, pois F_2 ser muito reativo

Adição de I_2 : Como o I_2 é muito pouco reativo, agentes oxidantes como H_2SO_4 , HNO_3 e CuI_2 , formando I^+ in situ, devem ser usados

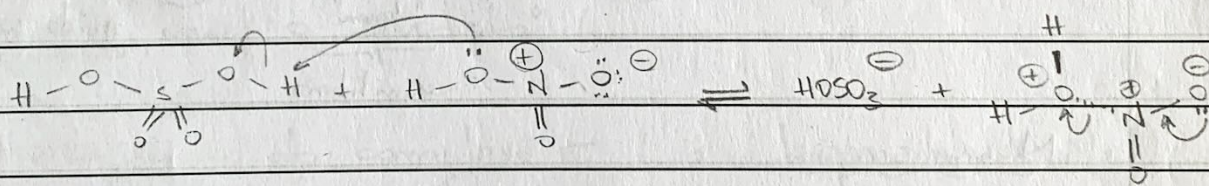
12/11

2b.. Nitração de anéis aromáticos



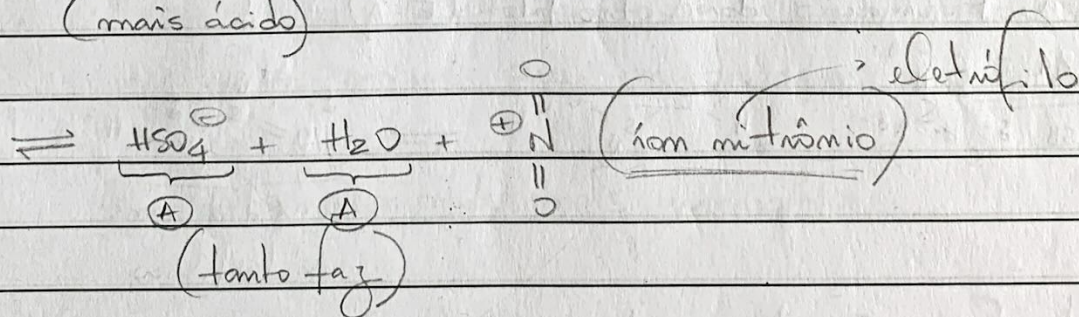
Mecanismo:

a. Formação do Eletrófilo (E-A):

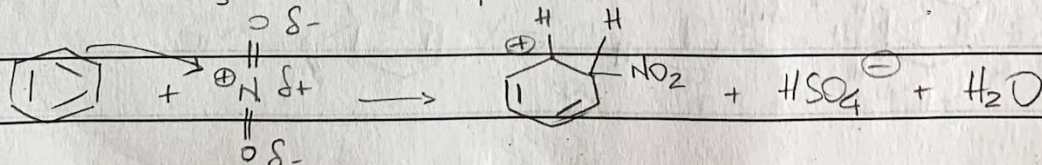


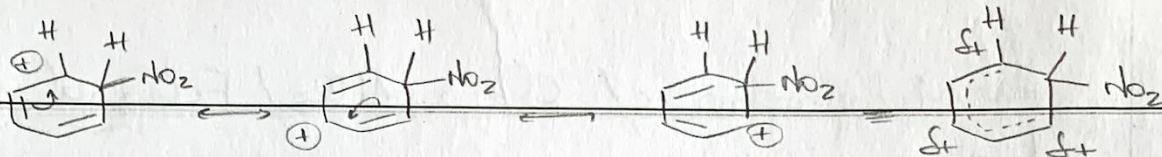
$\text{pK}_a = -3.0$
(mais ácido)

$\text{pK}_a = -1.3$



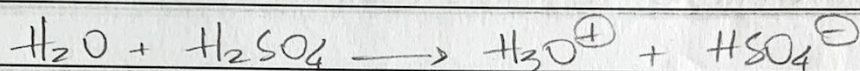
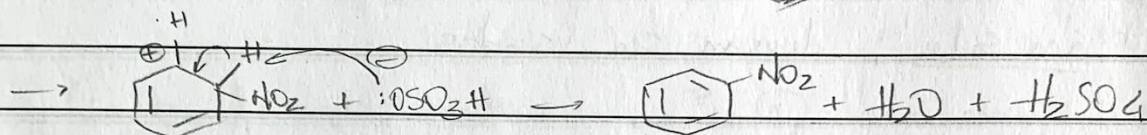
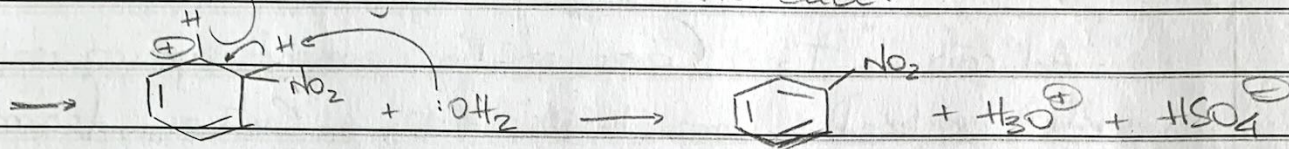
b. Formação do complexo- π :





Complexo σ (íon anônio) e
sua deslocatização eletrônica

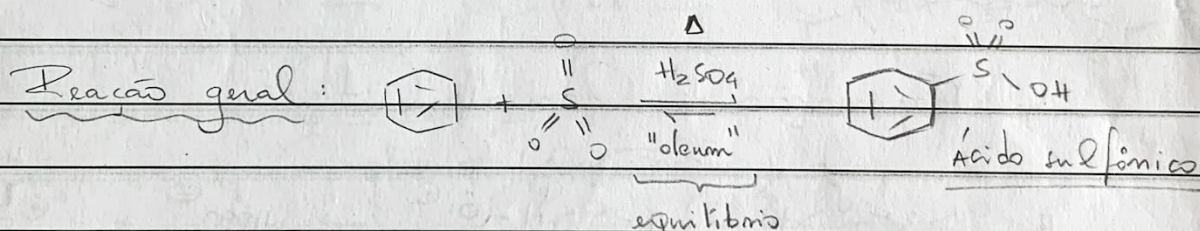
c. Regeneração da aromaticidade:



$$pK_a = -3 \quad pK_a = 0$$

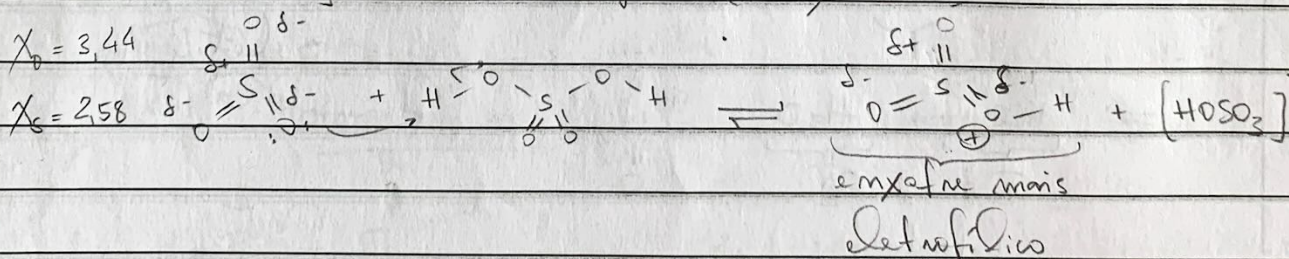
Qualquer um dos caminhos dá o mesmo produto.

12c. | Sulfonação de anéis aromáticos

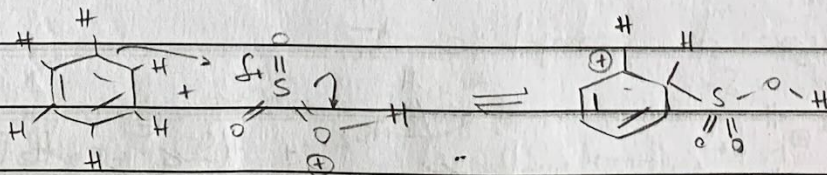


Mecanismo:

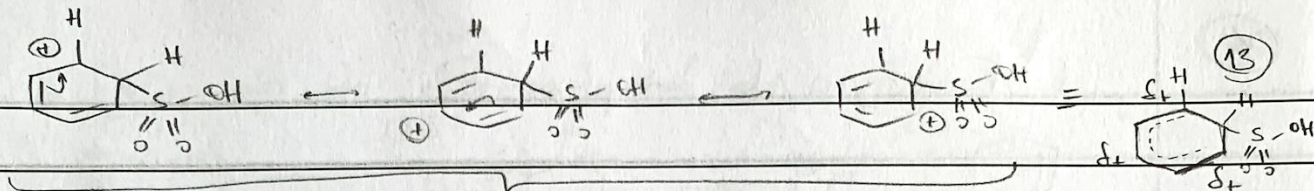
a. Formação do eletrófilo (E-A):



b. Formação do complexo- σ

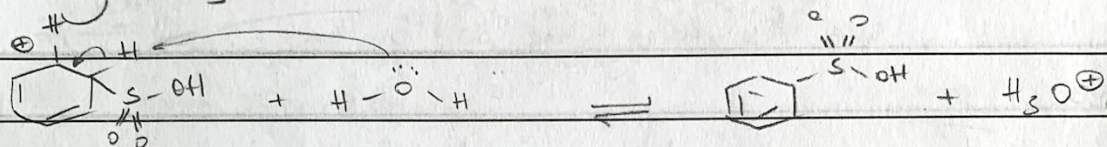


12/11

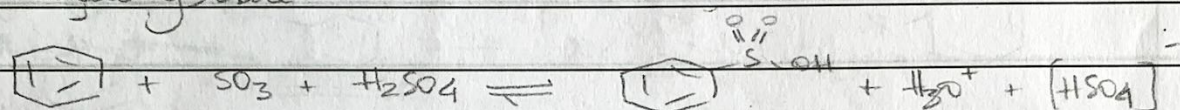


Complexo- σ (íon anênio) e sua
deslocalização eletrônica

c. Regeneração da aromaticidade



Reação global



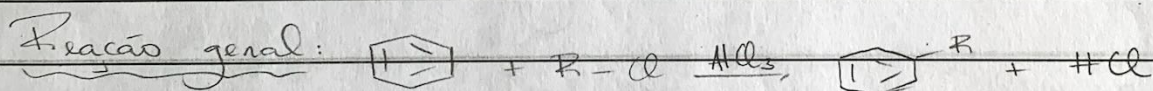
$\Rightarrow$ Reação está em equilíbrio:

Adicionar SO_3 ou concentrar o H_2SO_4 : sulfonação

Remover SO_3 ou diluir o H_2SO_4 : desulfonação

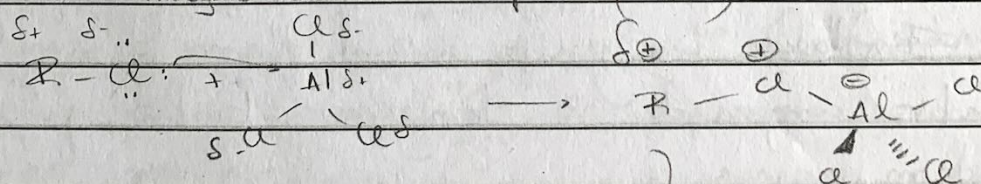
Grupo
partidor

2d. Reações de Friedel-Crafts: alquilação

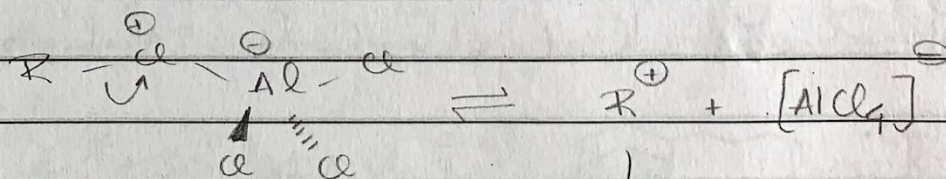


Mecanismo:

a. Formação do eletrófilo (E-A)

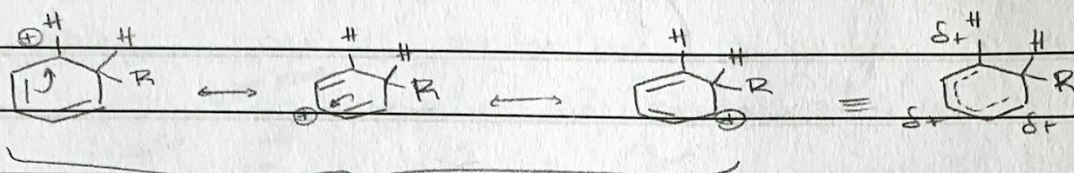
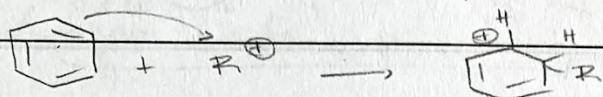


carbono mais eletrofílico

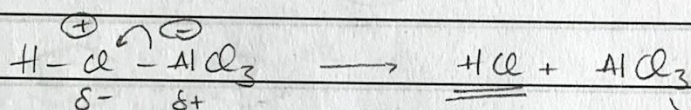
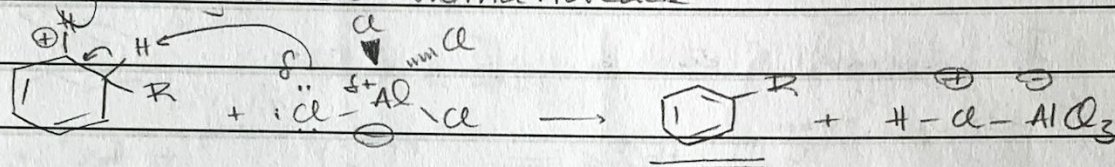


Funciona bem com
carbocátions estáveis! (2° e 3°)

(4)

b. Formação do complexo σ Complexo σ (ion π ênio) e sua deslocalização eletrônica

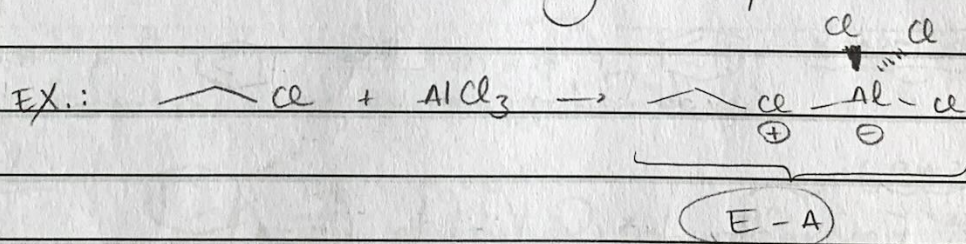
c. Regeneração da aromaticidade:



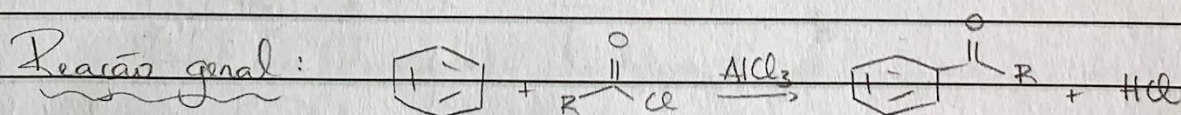
Catalisador regenerado

Pontos importantes:

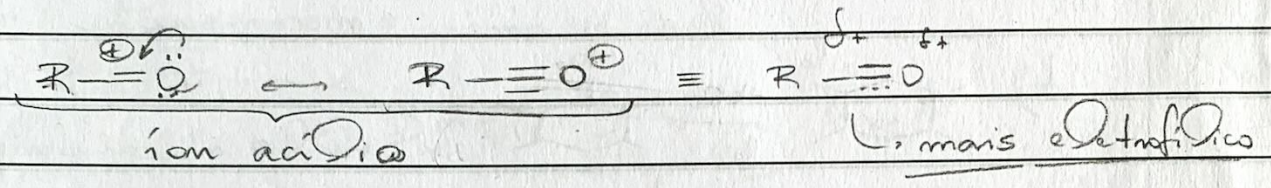
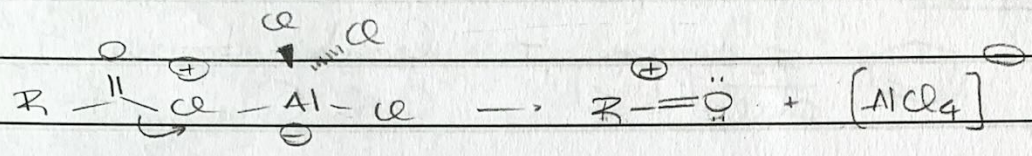
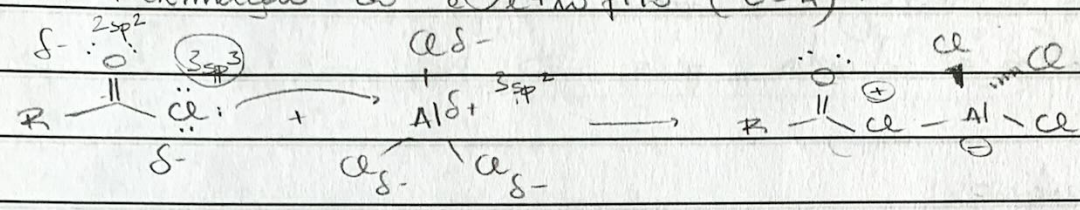
* Haletos secundários e terciários geram carbocátions prontamente. Primários não geram, pois são instáveis



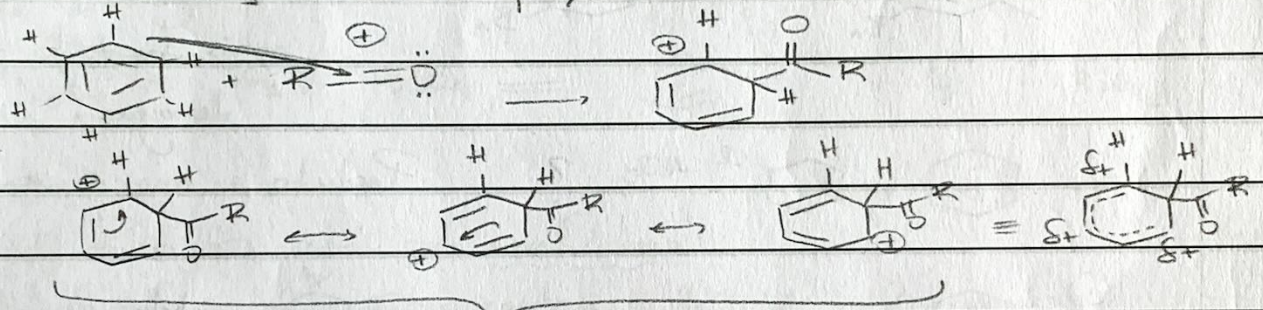
* Instalar um grupo alquil torna o anel mais reativo comparado ao benzeno. Então, polialquilações podem ocorrer

[2^o.] Reações de Friedel-Crafts: Alquilação

a. Formação do eletrófilo (E⁺):

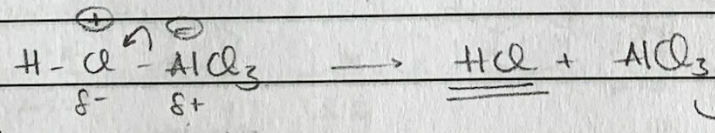
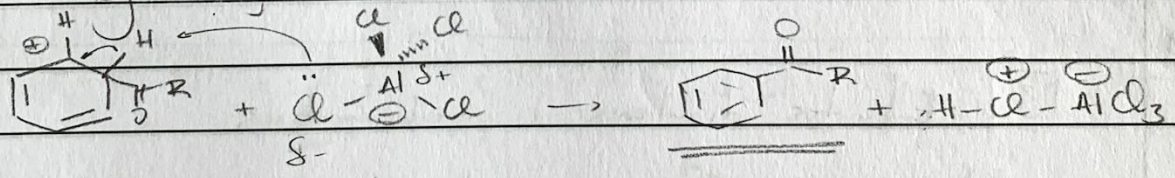


b. Formação do complexo -σ:



Complexo -σ (íon anônio) e sua
deslocalização eletrônica

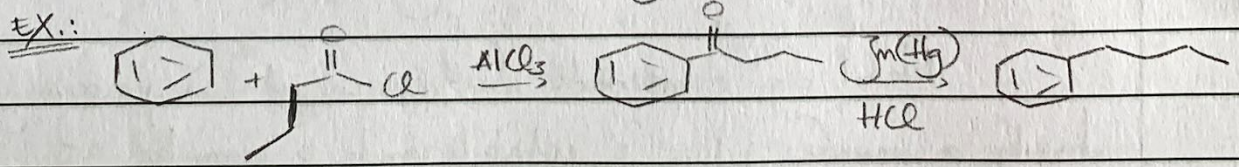
c. Regeneração da aromaticidade:



Catalisador regenerado

Pontos importantes:

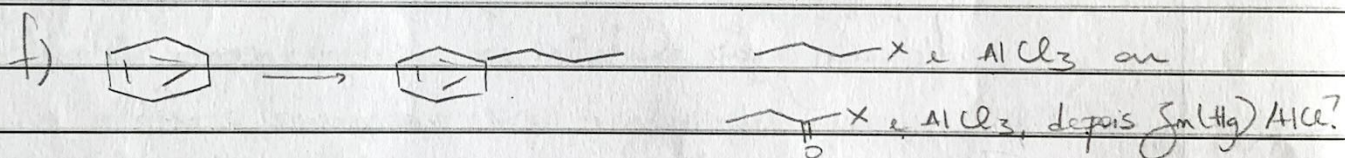
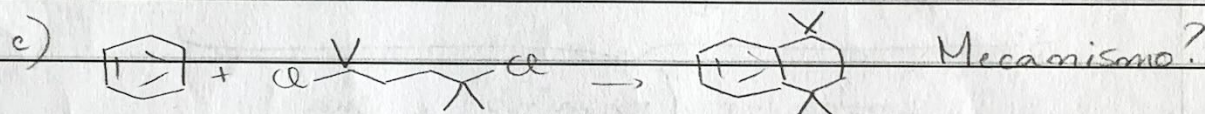
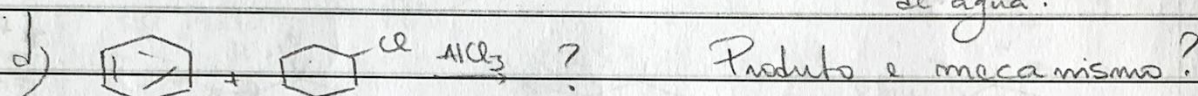
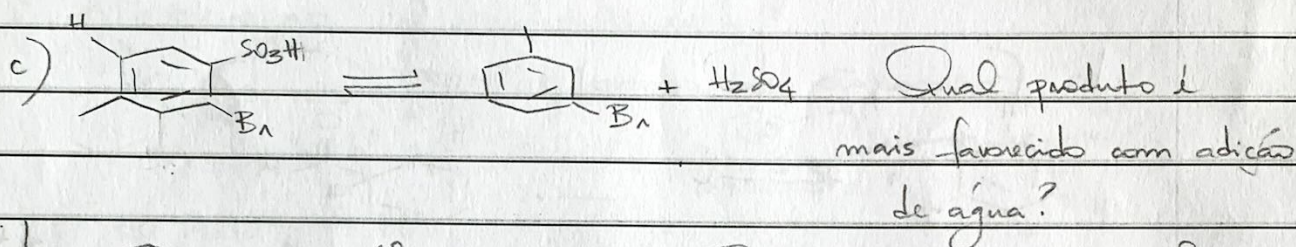
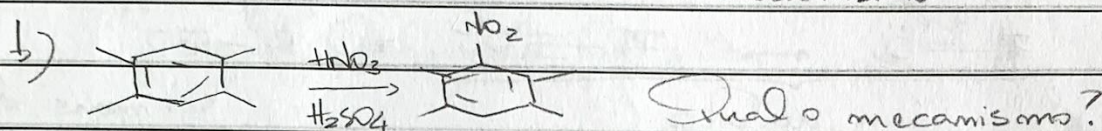
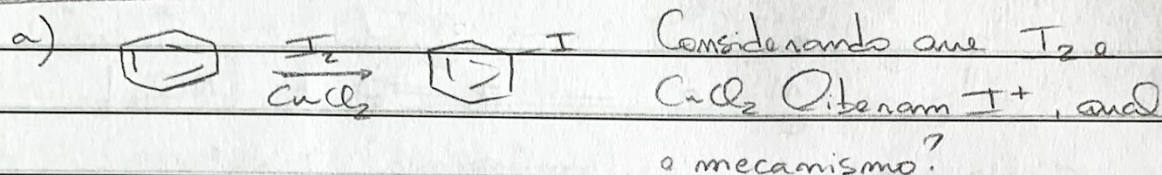
* Produto pode ser reduzido com amálgama de zinco e HCl (redução de Clemmensen), produzindo o alceno correspondente



(16)

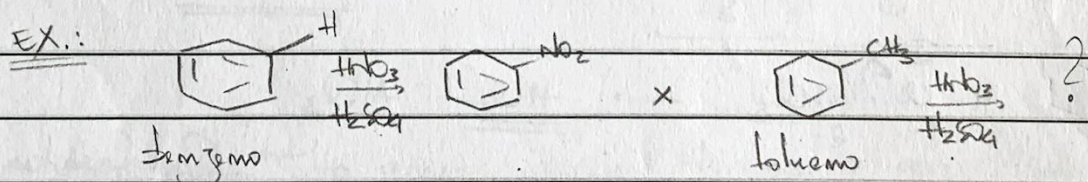
Essa estratégia é quase sempre melhor que a substituição direta, pois não há mistura de produtos

Exercícios:

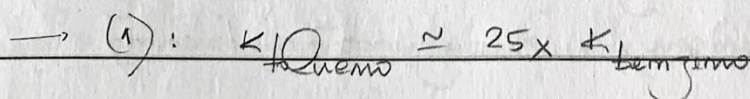


13/11

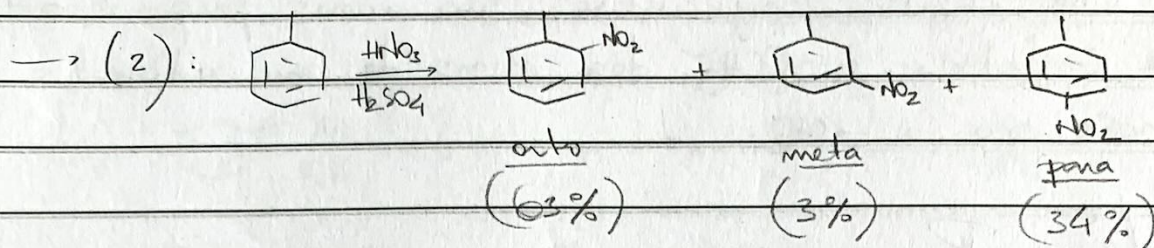
13.1 Efeitos diretores e moduladores



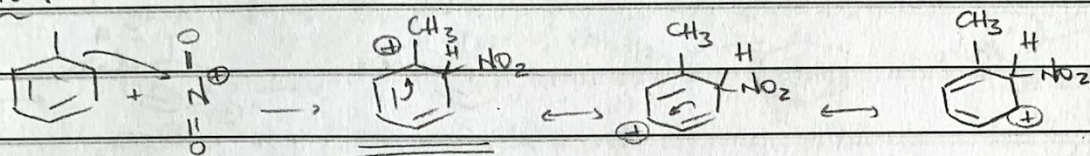
- (1) Qual o efeito do grupo metil na velocidade da reação?
- (2) Qual o efeito do grupo metil na regioquímica da reação?



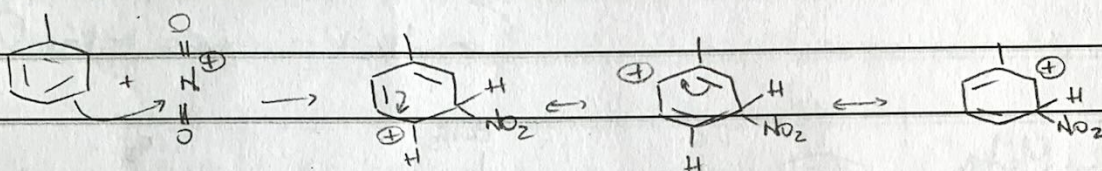
Metil doa densidade eletrônica por hiperconjugação, aumentando a nucleofilia e estabilizando o complexo σ



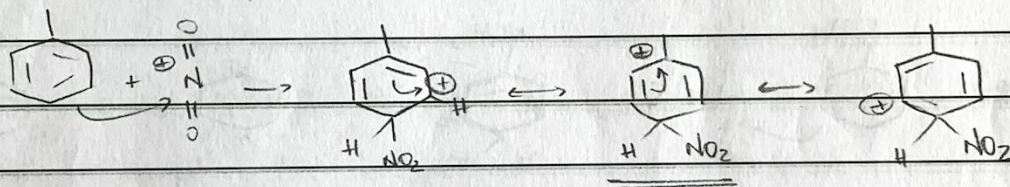
Orto:



Meta:

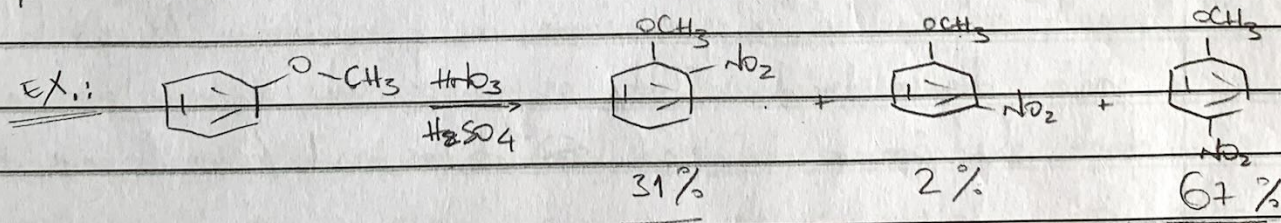


Para:



Ataques orto e para possuem estabilização adicional da carga positiva pelo grupo doador de elétrons, sendo mais favorecidos que o ataque meta.

O grupo CH_3 exerce impedimento espacial para a aproximação do E^+ na posição orto. Mas, há duas posições orto e uma para. Nesse caso, a estatística prevalece frente ao efeito espacial do substituinte.

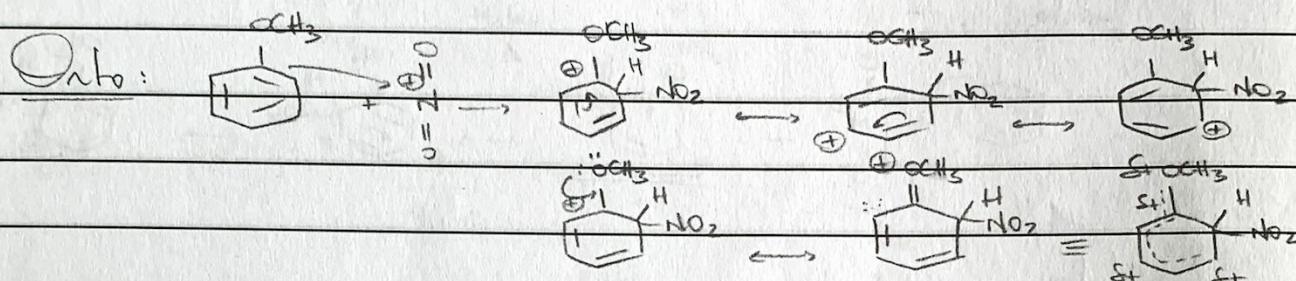


(1) $K_{\text{anisol}} \approx 400 \times K_{\text{benzeno}} \Rightarrow$ anel ativado (grupo doador)

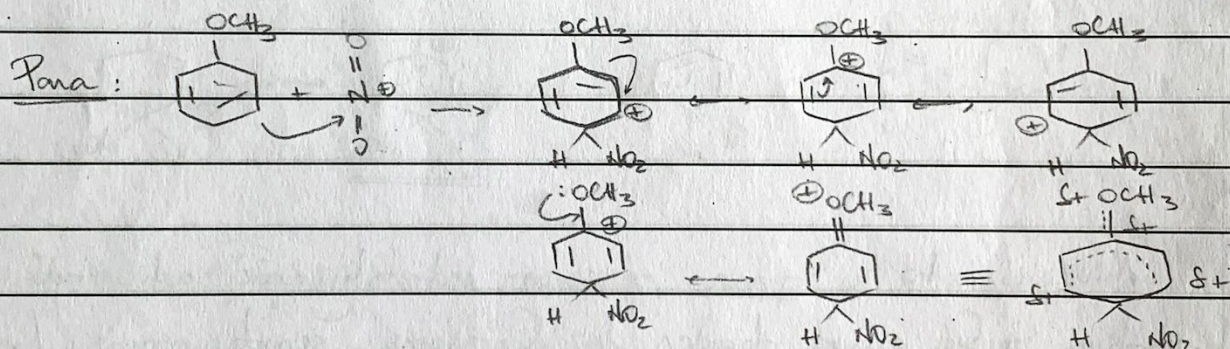
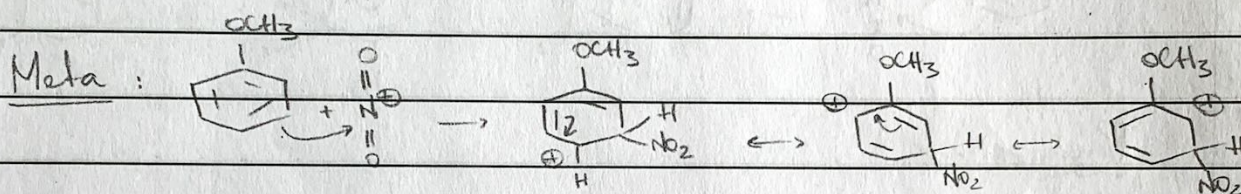
Grupo OCH_3 retira por indução mas doa por conjugação.

Como efeitos conjugativos são mais preponderantes que indutivos, o $-\text{OCH}_3$ doa mais do que retira, e doa mais que o $-\text{CH}_3$.

(2) : Regioquímica:



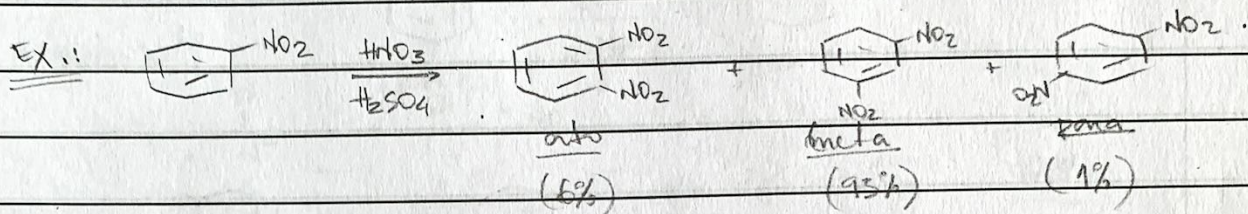
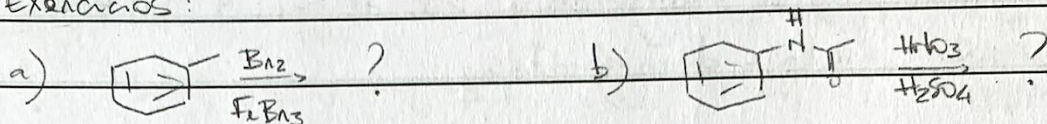
Complexo- π mais estável por conjugação



No caso, o tamanho do grupo OCH_3 é significativo, fazendo com que o efeito espacial sobreponha o estatístico, favorecendo o produto para-nitrado.

Tanto para o tolueno (CH_3) quanto para o anisol (OCH_3), parece-se que há a preferência da formação do produto orto/para dissubstituído. Todos os grupos que aumentam a densidade eletrônica do anel são ditos orto/para dirigentes.

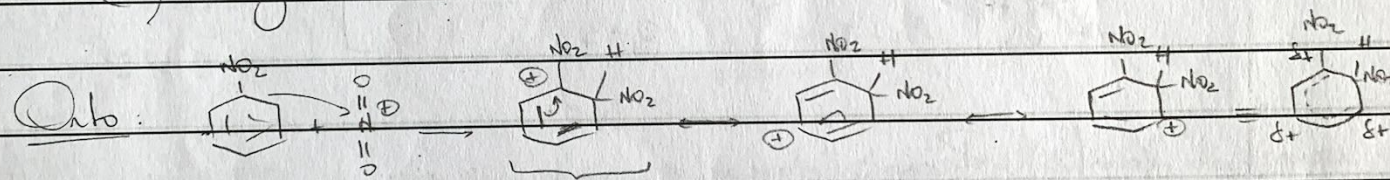
Exercícios:



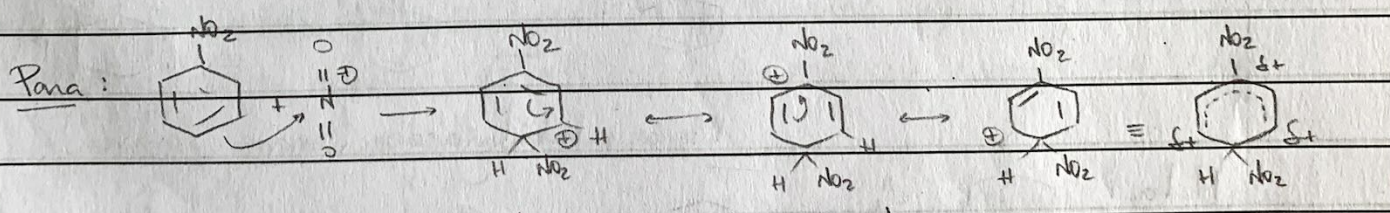
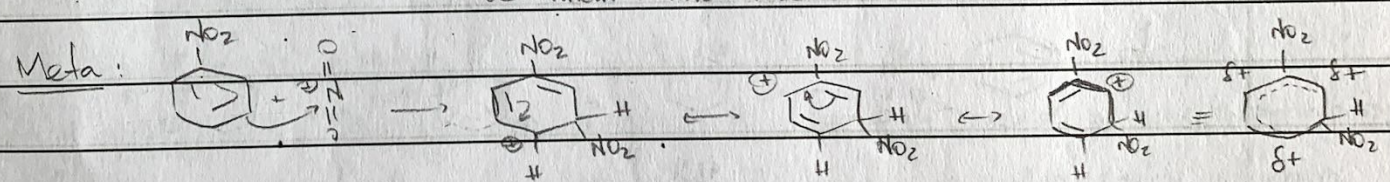
(1) $K_{\text{nitrobenz}} = \frac{1}{100000} K_{\text{benzeno}} \Rightarrow$ anel desativado (grupo retirador)

Grupo $-\text{NO}_2$ retira e^- por indução E por conjugação (ressonância), tornando o anel menos reativo.

(2) Regioquímica:



altamente instável

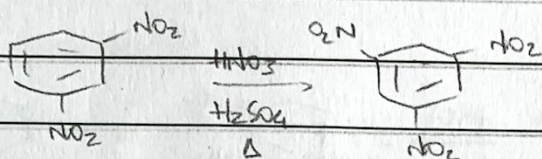


altamente instável

O produto nitrado nas posições orto / para passa por um complexo π menos estável que na posição meta. Nesse, a carga positiva não fica em nenhuma posição vizinha ao grupo fortemente retirador.

Sendo assim, tem-se que o grupo NO_2 , fortemente retirador, é meta-dirigente. De fato, a maioria das reações são meta-dirigentes.

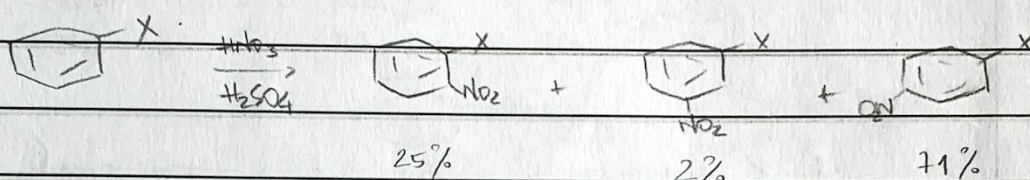
Exemplo:



Por que Δ ?

Mecanismo?

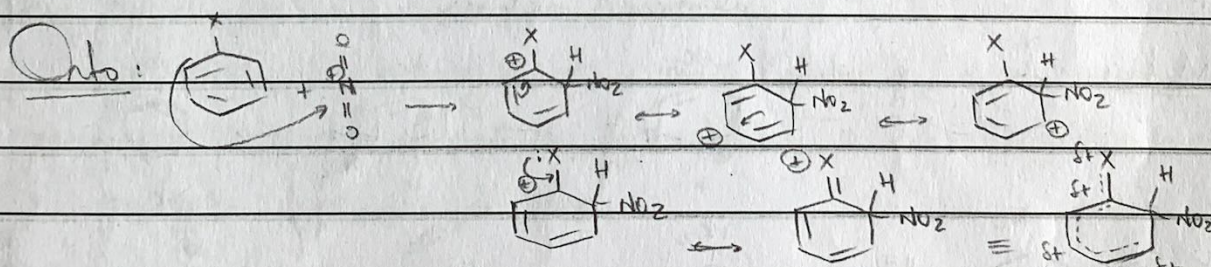
Ex.:i



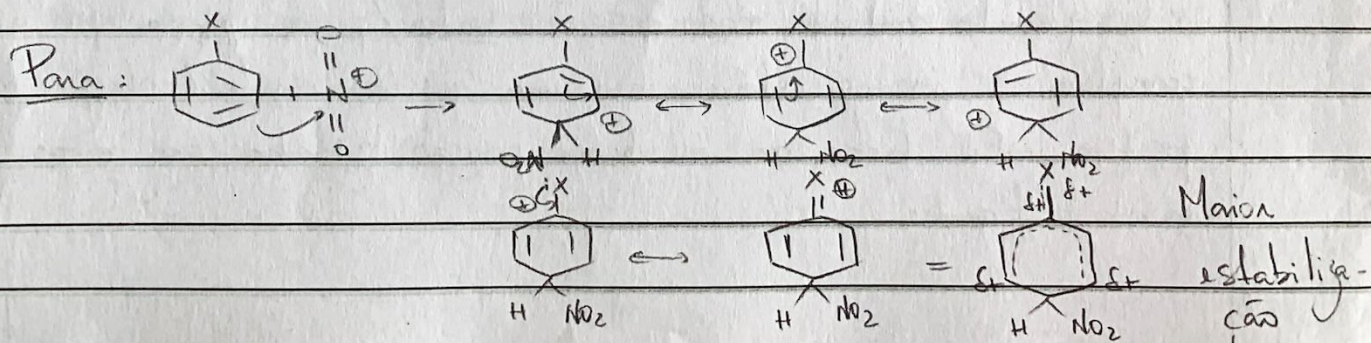
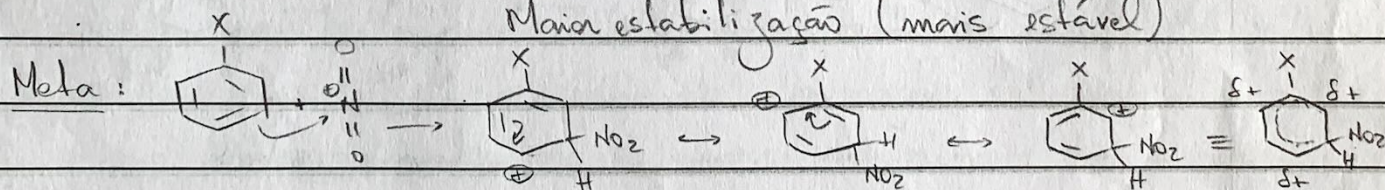
(1)	Ar-X	Taxa relativa
	Ar-H	(1)
	Ar-F	0,11
	Ar-Cl	0,02
	Ar-Br	0,06
	Ar-I	0,13

Não geral, são desativantes do anel benzênico.

(2) Regioquímica:

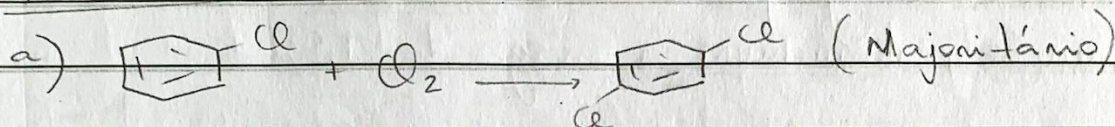


Maior estabilização (mais estável)



Embora os halogênios sejam desativantes do anel aromático, retirando densidade eletrônica, ainda são orto/para dirigentes, ao contrário dos outros grupos retiradores

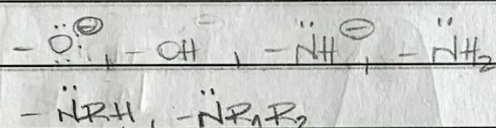
EXERCÍCIOS:



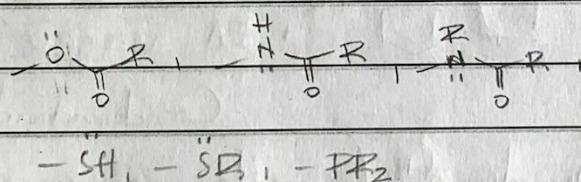
Preisa de catalisador (AlCl_3)?
Justifique a regioquímica mostrada

Efeitos de substituintes

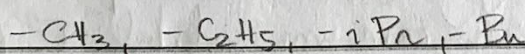
* Fortemente ativadores:



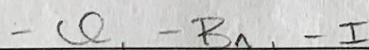
* Ativadores moderados:



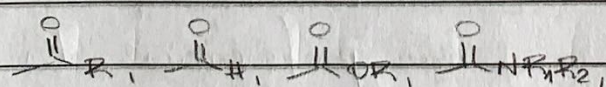
* Ativadores fracos:



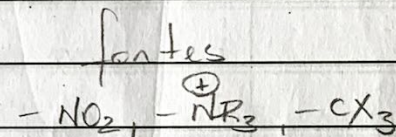
* Desativadores fracos:



* Desativadores moderados:

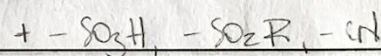


* Desativadores fortes



meta-dirigentes

orto/para-
dirigentes



$-\text{F}$: anômalo (ativador em p e desativador em o e m, pela eletronegatividade)

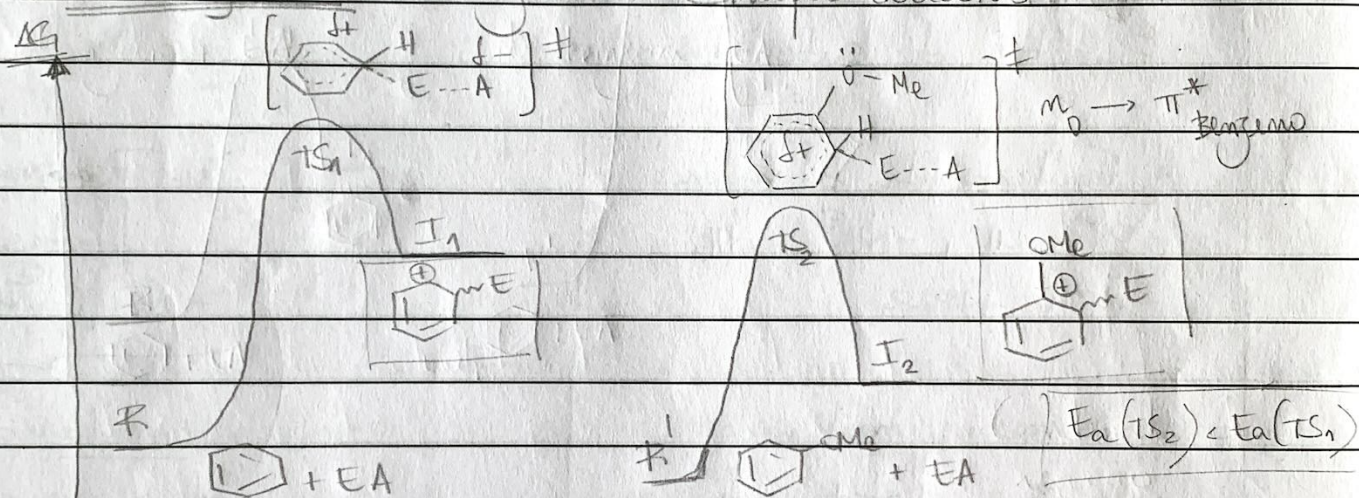
meta-dirigentes

Do ponto de vista energético, a presença de grupos ativantes / desativantes irá modular a energia do TS da RDS (formação do complexo- σ), pois muda a velocidade da reação.

→ Como grupos doadores AUMENTAM a velocidade de reação, diminuem a energia do TS;

→ Como grupos retiradores diminuem a velocidade de reação, AUMENTAM a energia do TS.

Situação 1: Benzeno x Grupos doadores:

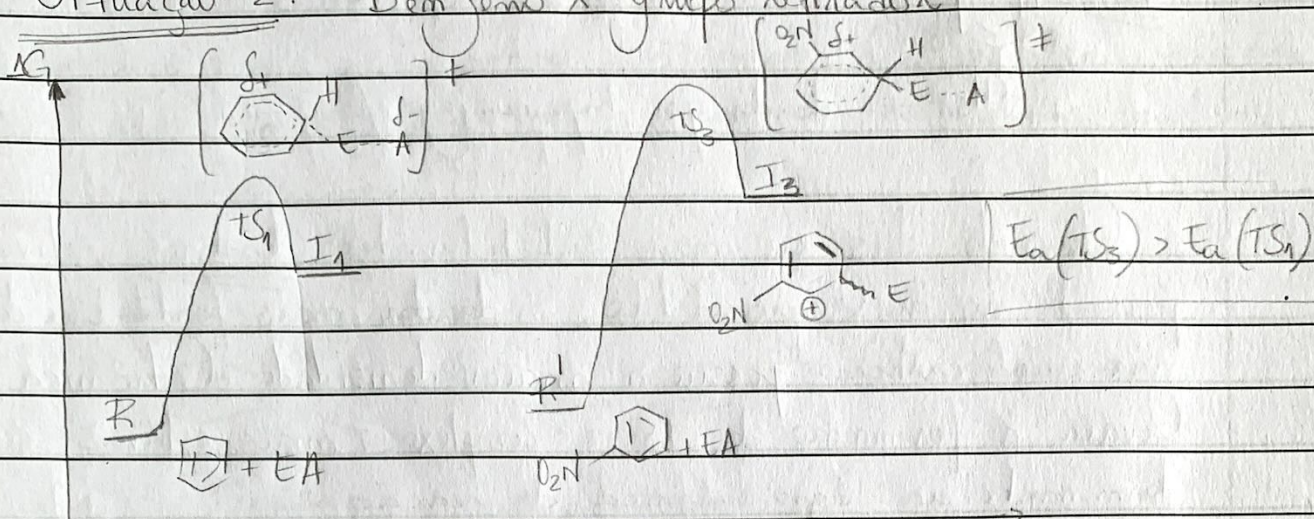


Coordenada de reação

TS possui alta densidade de δ^+ (similar ao complexo- σ) que é estabilizada pela conjugação com o par de elétrons não ligante ($n \rightarrow \pi^*$) ou com um orbital σ ($\sigma \rightarrow \pi^*$). Embora o mesmo efeito ocorra no intermediário, o impacto na velocidade se dá pela estabilização do TS.

É importante notar que a direcionalidade de E pode ser alterada por efeitos estéricos. Porém, o efeito eletrônico ainda será responsável pelas posições preferenciais. Por exemplo, um grupo metoxi pode ser volumoso suficiente para ser *p*-dirigente, mas não será *m*-dirigente.

Situação 2: Benzeno x grupo retirador



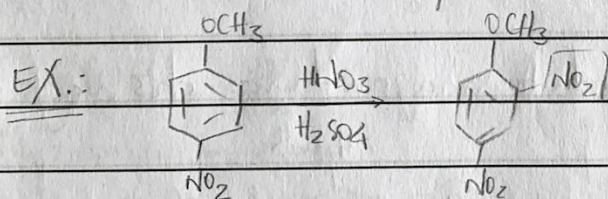
Coordenação de reação

Como o TS possui carga parcial positiva, a presença de um grupo retirador (π e/ou σ) desestabiliza o TS e diminui a velocidade de reação.

→ Efeitos diretores em benzenos dissustituídos

Quando o benzeno possui dois substituintes, existem 3 situações possíveis:

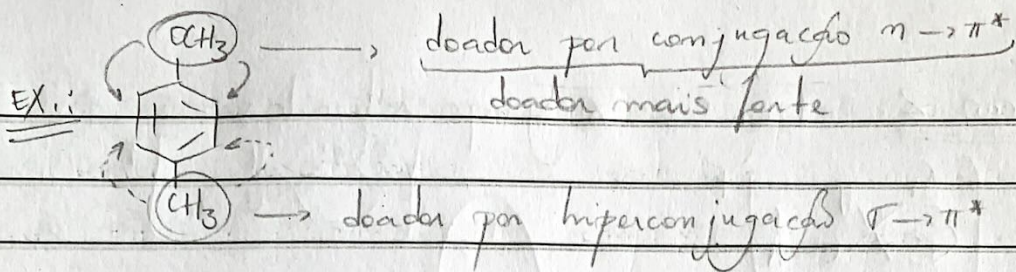
[1] Os substituintes possuem orientação cooperativa:



Nesse caso, grupo OCH_3 é o.p.-dirigente e o grupo NO_2 é m-dirigente. Como os grupos estão na posição relativa p, seus efeitos diretores contribuem para o aumento de densidade eletrônica na mesma posição (o ao OCH_3 e m ao NO_2).

[2] Dois substituintes ativantes ou desativantes orientam posições distintas competitivamente:

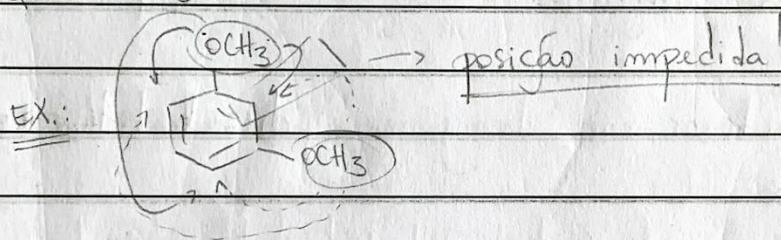
(24)



Quando dois ou mais substituintes doadores estiverem presente no anel aromático, o doador mais forte irá determinar qual carbono possui a maior densidade eletrônica e que levará a formação do TS e complexo- σ mais estáveis, sendo o dominante na regioquímica da reação.

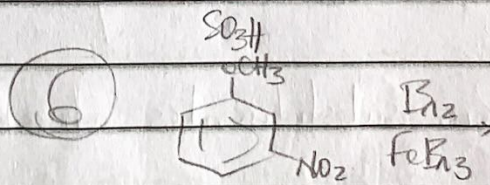
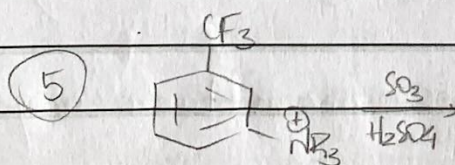
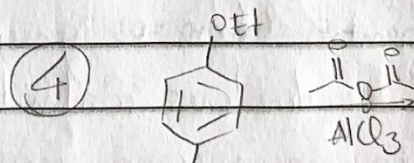
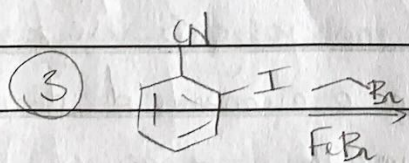
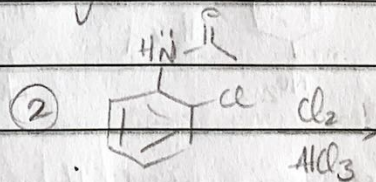
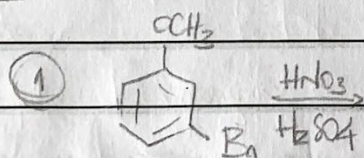
O mesmo vale para dois ou mais substituintes retiradores.

[3] Dois substituintes ativantes ou desativantes orientam posições equivalentes:



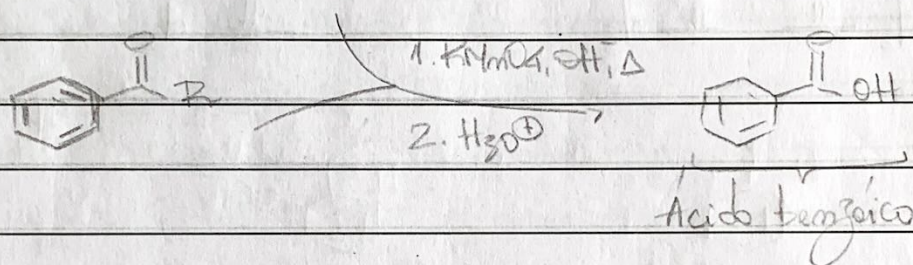
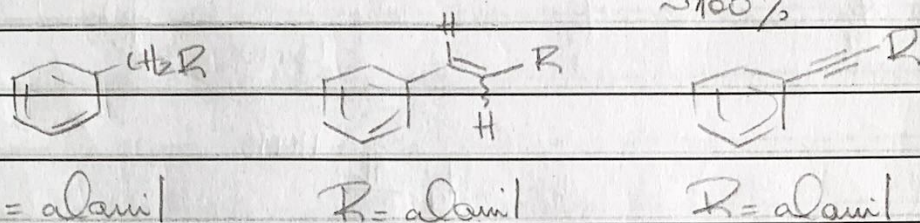
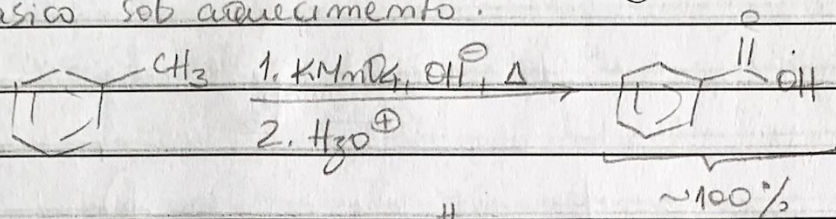
Quando dois substituintes orientam posições eletronicamente equivalentes, a posição MENOS IMPEDIDA será a mais favorecida.

[Ex.:] Forme o produto majoritário das reações abaixo:



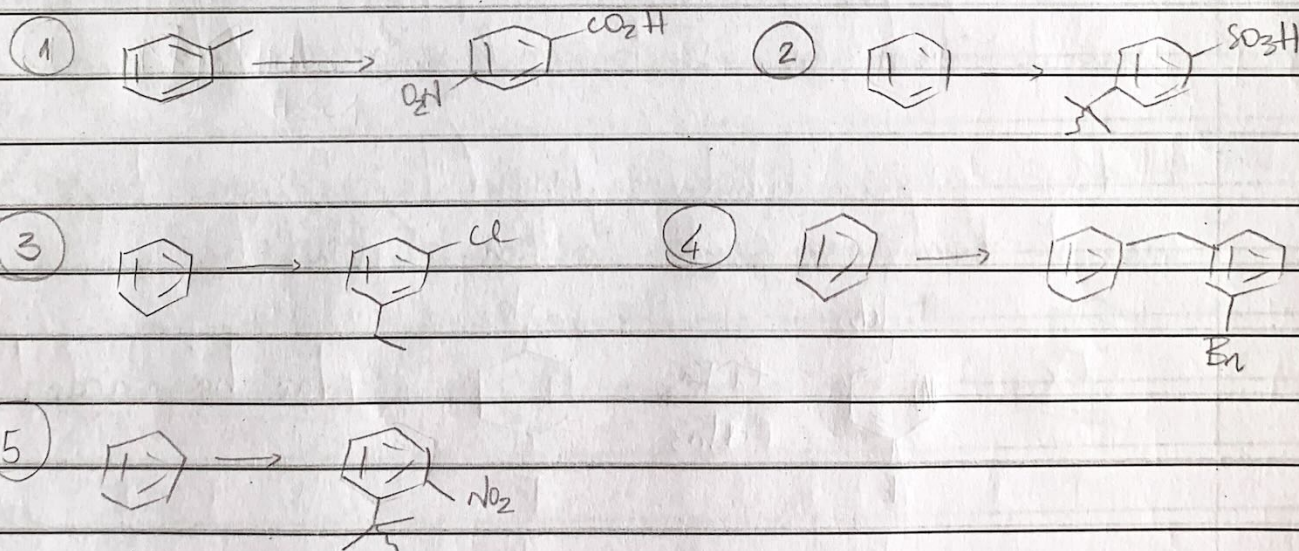
Reações de cadeia lateral: oxidação

O tolueno e seus alquil/alqueni/alamini/acil derivados podem ser oxidados para ácido benzóico em KMnO_4 em meio básico sob aquecimento.



Exercício de síntese

Mostre as etapas p/ as sínteses

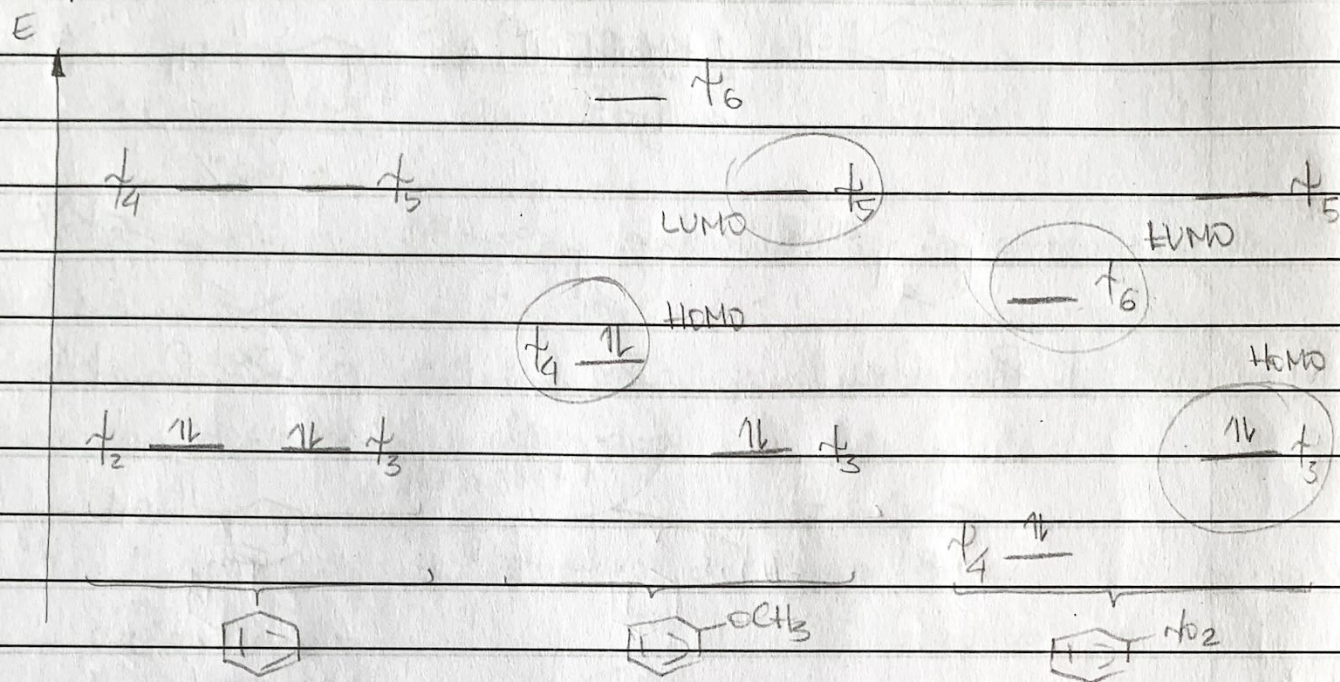


Reações de Substituição Nucleofílica Aromática ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$)

Os anéis aromáticos também podem atuar como eletrófilos em certas circunstâncias.

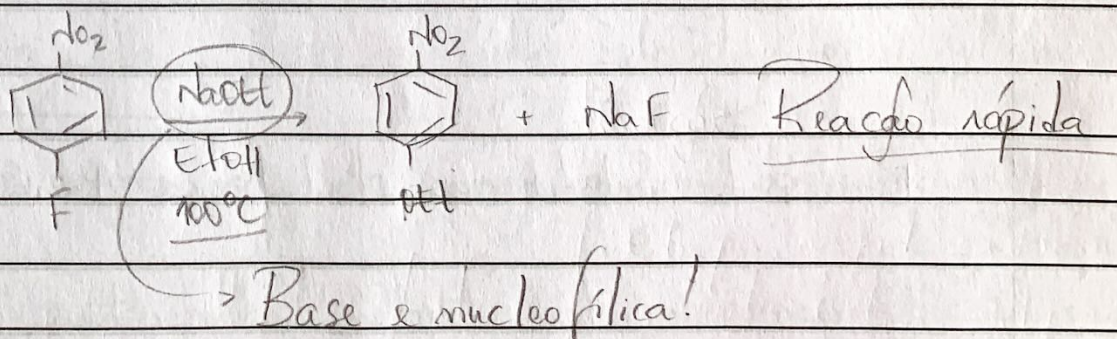
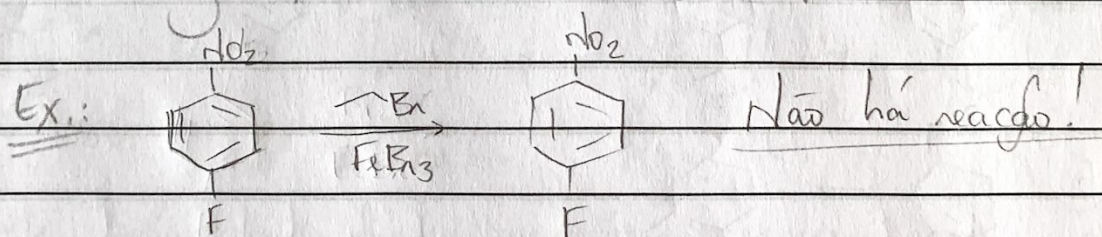
26

Embora a substituição do anel aromático por grupos RETIRADORES abaixe a energia do HOMO e a velocidade de reações de SEAr, o simultâneo abaixamento do LUMO favorece reações nas quais o anel atua como um eletrófilo.



Para grupos doadores: HOMO (π_4) é mais alto em energia que do benzeno, sendo melhor nucleófilo.

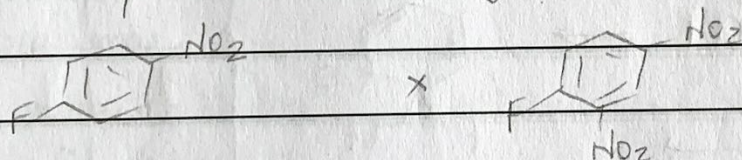
Para grupos retiradores: LUMO (π_6) é mais baixo em energia que do benzeno, sendo melhor eletrófilo.



Detalhes importantes:

- [1] O anel aromático atuou como um eletrófilo na presença da base forte;
- [2] O anel aromático possui dois grupos RETIRADORES e está "desativado" para S_NAr ;
- [3] O grupo de saída foi F^- (!!), não H^+ ;
- [4] A substituição ocorreu na posição de um dos substituintes (posição relativa 1,1; ipso).

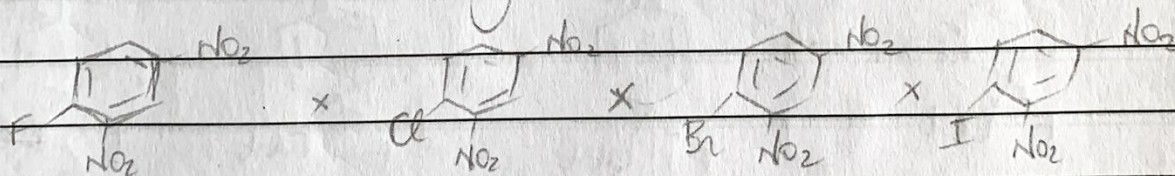
$\Rightarrow$ Observa-se que, quanto mais grupos retiradores, mais rápida será a reação:



k_{rel} 1

10^5

$\Rightarrow$ Além disso, o flúor se comporta como o melhor grupo de saída dentre os halogênios:



k_{rel} 3300

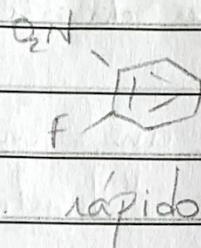
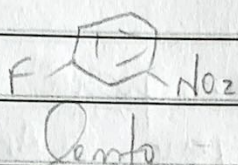
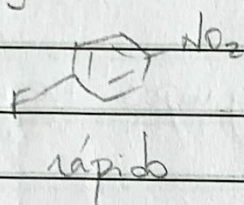
4,3

4,3

1

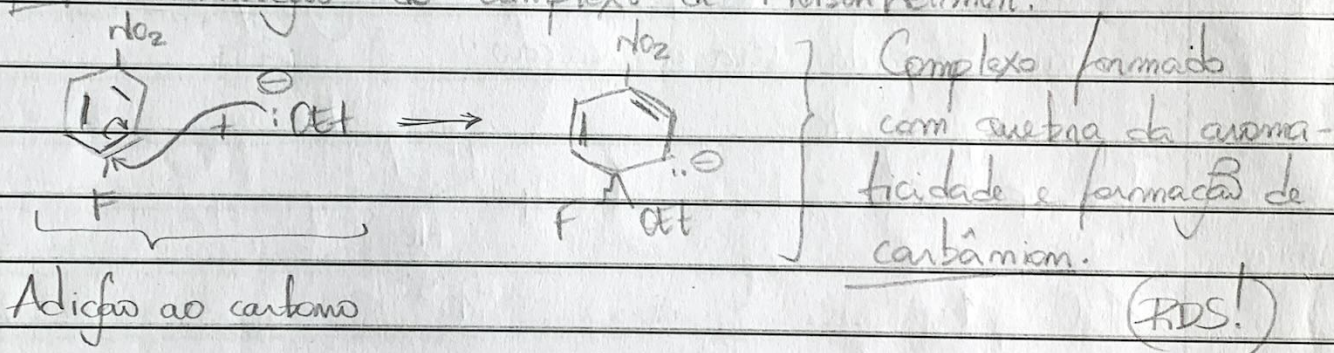
* Como F^- é um ânion menos estável em solução, os experimentos indicam que a quebra da lig. C-F não faz parte da RDS.

⇒ A posição de entrada do nucleófilo será controlada exclusivamente pela posição do LG. Porém, a posição de substituintes tem influência na velocidade da reação.

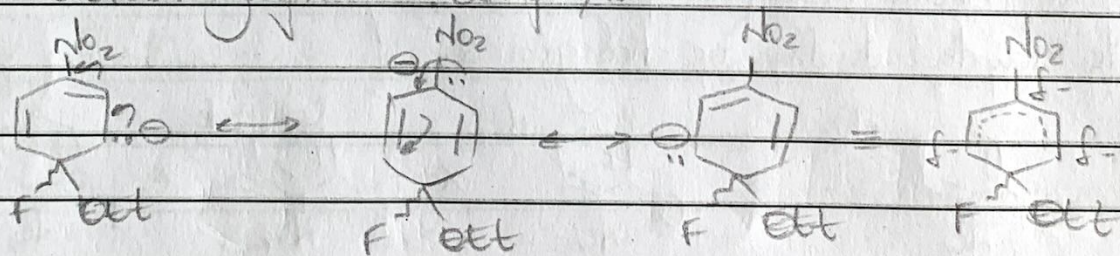


Para anéis benzênicos com grupos fortemente retiradores e grupos de saída ruins, o mecanismo que explica essas observações passa pelo complexo de Meisenheimer (descoberto e observado em 1902).

1. Formação do complexo de Meisenheimer:

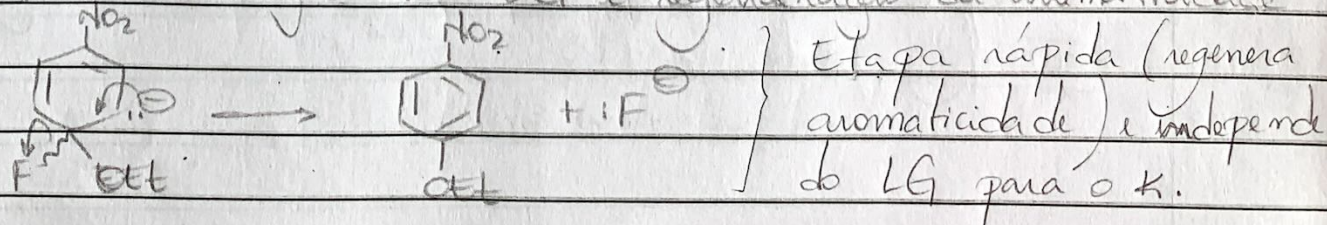


Estabilização do complexo:



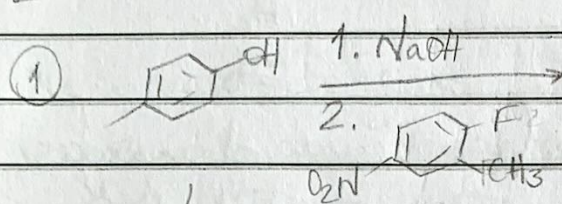
→ Densidade eletrônica mais concentrada nas posições σ e ρ ao nu. Grupo retirador está ligado ao C com δ^- !

2. Eliminação do LG e regeneração da aromaticidade

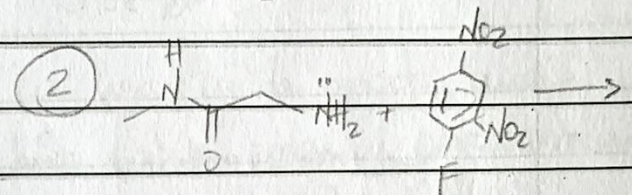


→ Como as cargas parciais negativas estão nas posições δ e ϕ ao Nu, grupos retiradores nessas posições aumentam a velocidade da reação.

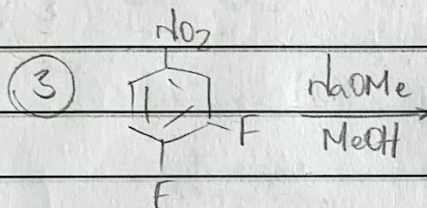
Exercício Mostre o produto das reações abaixo



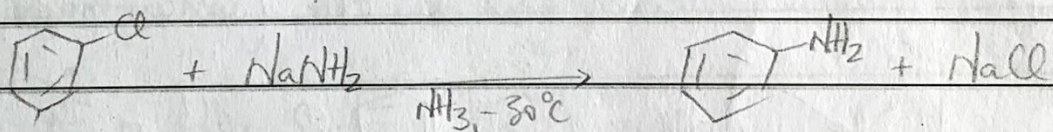
→ Similar a uma etapa p/ produção da vancomicina



Reagente de Sanger (sequenciamento da insulina em 1958)



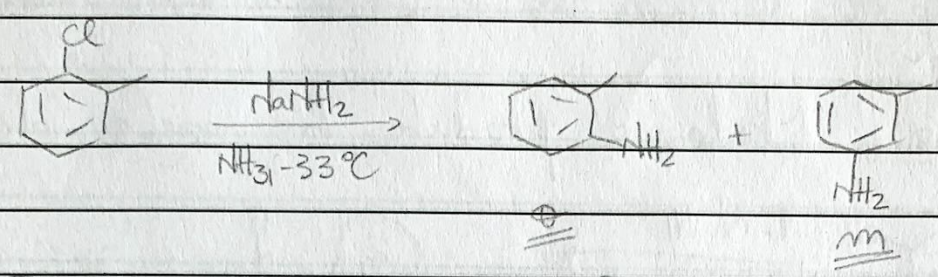
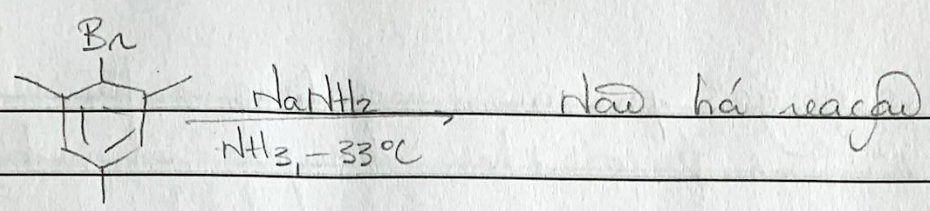
• Anéis aromáticos também são capazes de reagir com uma base especialmente forte, NaNH_2 (amido de sódio) em $\text{NH}_3(l)$ a baixas temperaturas.



→ O anel aromático possui apenas um grupo fracamente retirador e a reação é feita a baixas temperaturas

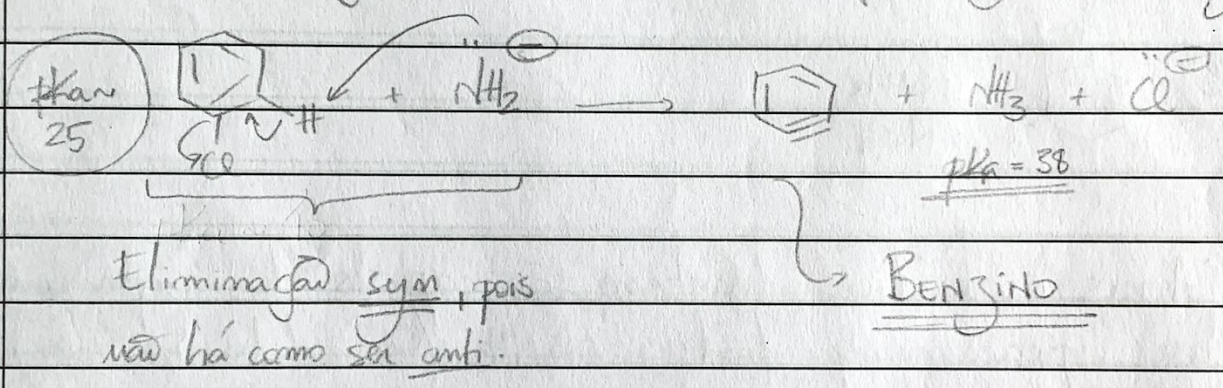
Quando anéis benzênicos com grupo ϕ ao LG reagem nessas condições, não há reação. Ou seja, é necessário que o LG possua ao menos um H β (vizinho) para reagir. Além disso, reações com anéis ϕ -disubstituídos sempre geram a produtos ϕ e m , nunca o p .

30

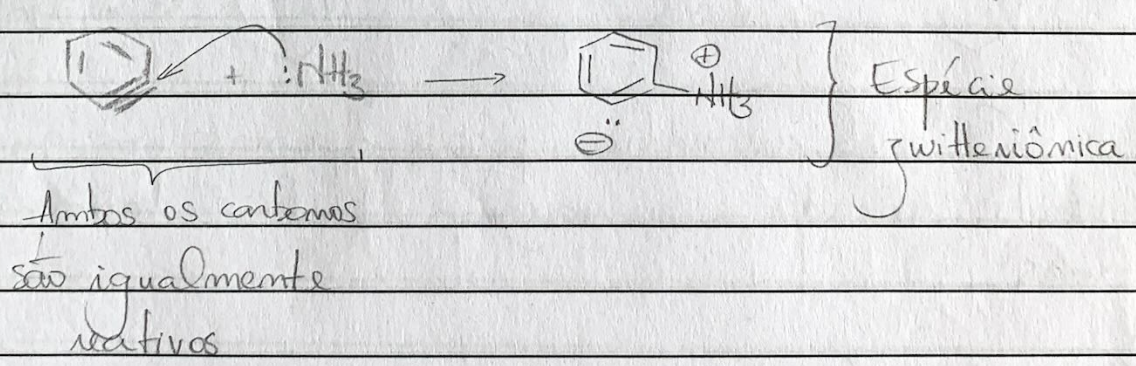


O mecanismo que justifica essas observações foi desenvolvido em 1953 por John D. Roberts e envolve a formação do benzino:

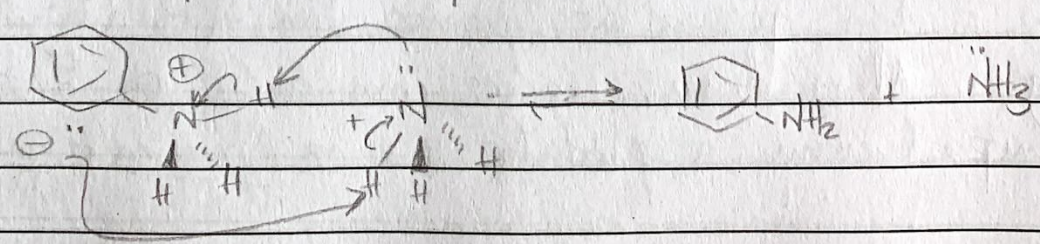
[1.] Abstração do Hβ ao LG e formação do benzino:



[2.] Ataque nucleofílico do NH_3 (concentrado):

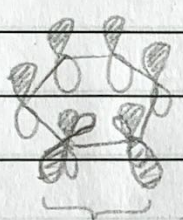


[3.] Transferência de próton intermolecular:

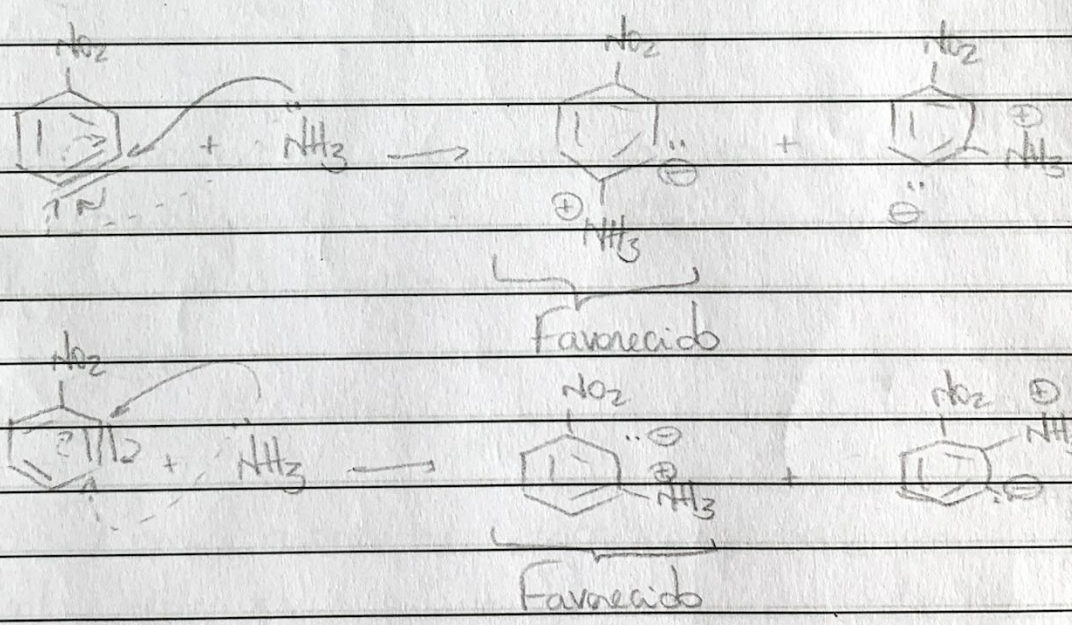
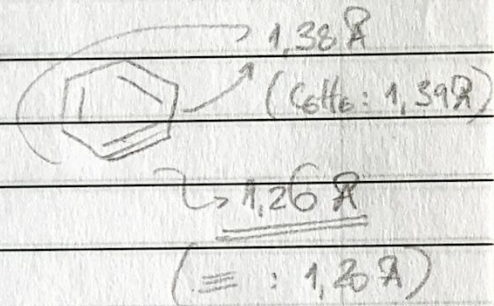


Vale mencionar que, como a lig. C-C do benzi-
no está com seus orbitais ortogonais ao sistema π ,
substituintes doados por conjugação ($n \rightarrow \pi^*$) não
afetam a velocidade da reação. Efeitos indutivos
são mais pronunciados.

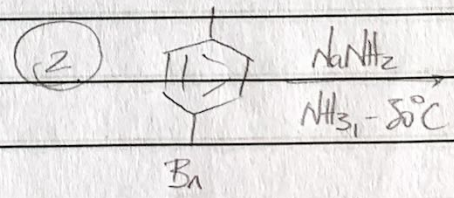
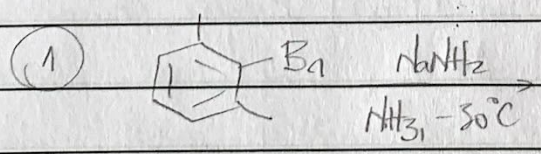
Nesse caso, benzínicos tendem a reagir de modo que
a carga parcial negativa do TS fique mais próxima ao
grupo retirador.



Conjunto de orbitais
p com sobreposição
fraca (lig. fraca)



Exercícios Preveja o produto das reações:



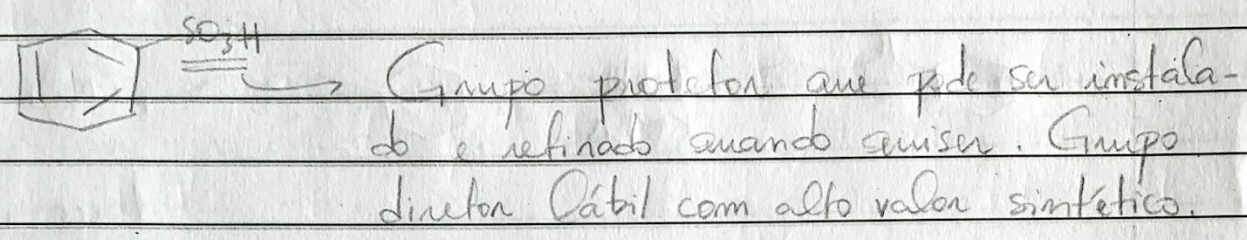
(NO₂)

Reação de Nitração:

Outros agentes de nitração: zeólitas com NbO₅/NO₂ e O₃; HNO₃ + CC(=O)O (nitrato de acetila).

(SO₃H)

Reação de sulfonação:



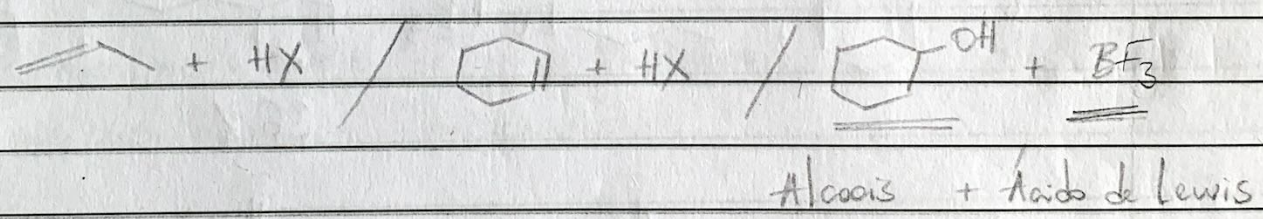
(FC)

Reação de Friedel-Crafts

(Alq.)

→ Alquilação:

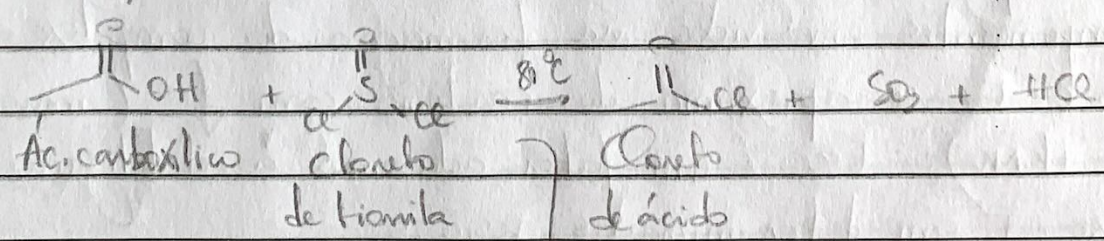
Qualquer agente de formação de carbocátions a partir de haletos pode ser usado:



(Ac.)

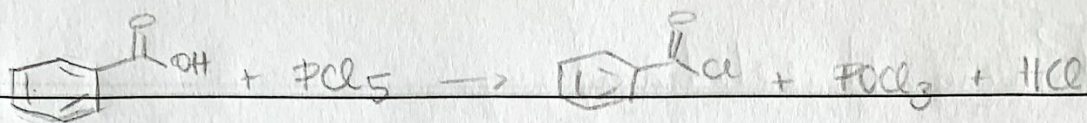
→ Aclação:

Preparo de cloretos de ácidos:



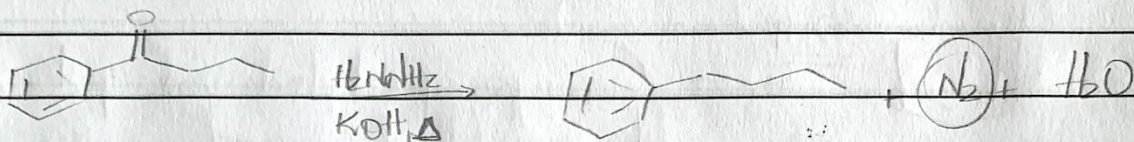
→ Catalisada por dimetilformamida

B



Outros agentes de acilação incluem anidridos de ácido,
ao invés de cloretos de ácido, com AlCl_3 .

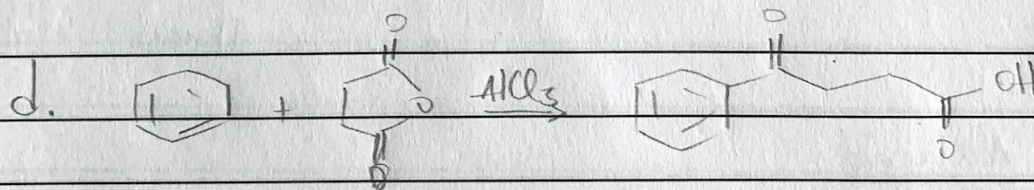
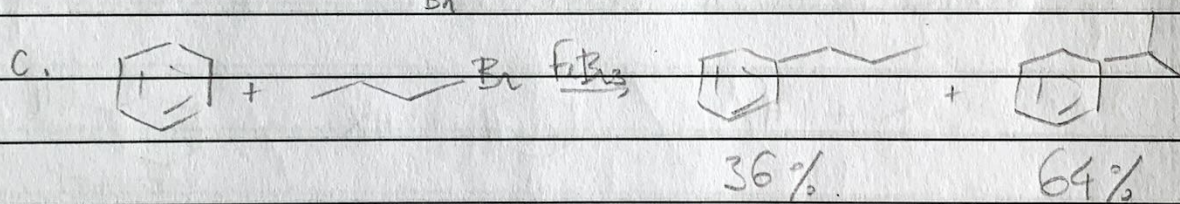
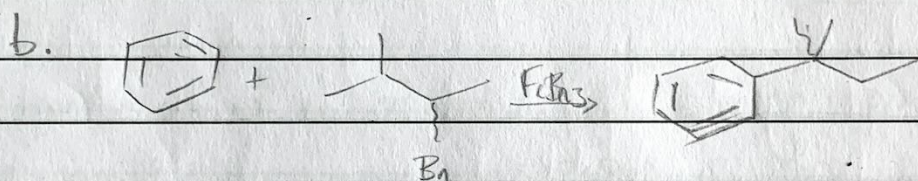
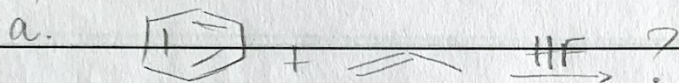
A redução de Wolff-Kishner também pode ser usada!



força motriz

EX

Exercícios adicionais de SEAr:



DIRE-
TORES

Grupos diretores também mudam a orientação dos
componentes envolvidos na formação do complexo- π , já
que o E se aproxima do contorno com f- (maior e
no HOMO). Esse é um fator adicional à estabilização do com-
plexo- π em determinadas posições.

Doador

O efeito doador de grupos $\ddot{O}$, $\ddot{N}$, $\ddot{S}$ são mais dominantes que retiradores pois $(n) \rightarrow \pi^*$ é mais próximo em E do que $\pi \rightarrow \pi^*$.

Amino

O grupo amino merece atenção especial pois pode atuar como doador quando $-\ddot{N}R_3$ e como retirador quando $-\overset{+}{N}R_4$ (amônio).

Então, reações que possam protonar, alenilar ou fazer um par ácido-base de Lewis c/ o NR_3 não são recomendadas. Para isso, é útil fazer a utilização de grupos amino, mantendo seu caráter ativante o/p-dirigido, mas diminuindo sua nucleofilia/basicidade.

RETIRADOR

Grupos π -retiradores possuem orbitais π^* de baixa energia devido às altas eletronegatividades. Isso os torna também retiradores por indução (σ -retiradores).

A orientação meta também ocorre no complexo π .

SO_2H

Um ótimo exemplo de grupo retirador é o SO_2H , podendo ser um orientador m-temporário.