

Química Orgânica Aplicada a Engenharia Geológica

Aula 7

Estudo dos compostos aromáticos

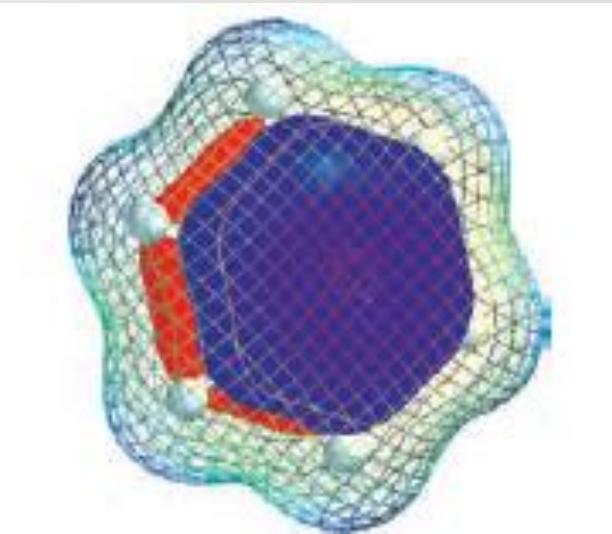
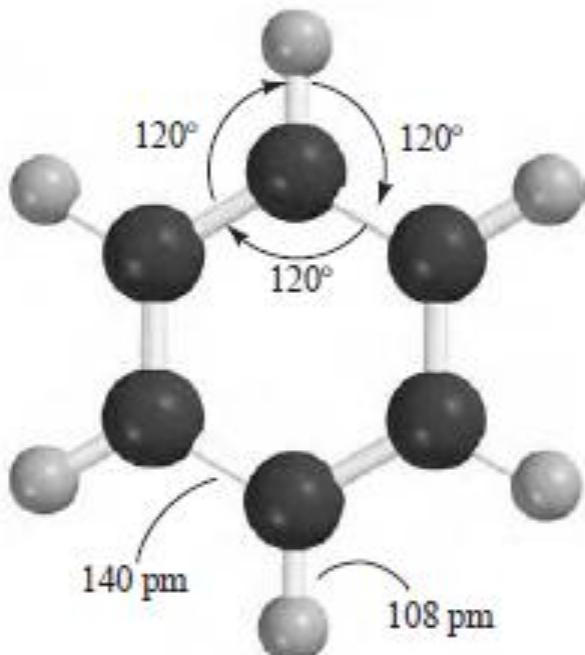
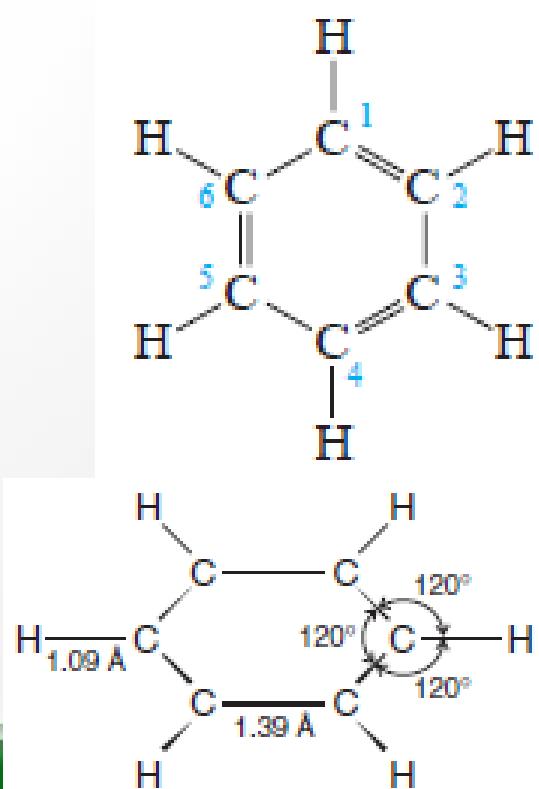
Prof. Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel

1. Introdução – O Estudo do Benzeno

- Durante o século XIX foram isolados uma série de compostos que receberam a designação de **aromáticos**, devido ao seu odor agradável;
- O principal composto desta série é um hidrocarboneto de 6 carbonos, C_6H_6 ;
- As propriedades notáveis deste compostos ficaram evidentes logo nos primeiros experimentos;
- Embora sua fórmula molecular indicasse um alto grau de insaturação, o composto não apresentava as características reacionais dos compostos insaturados;
- O **benzeno** participa de poucas reações, e estas, em geral são lentas, necessitando de aquecimento e de catalisadores

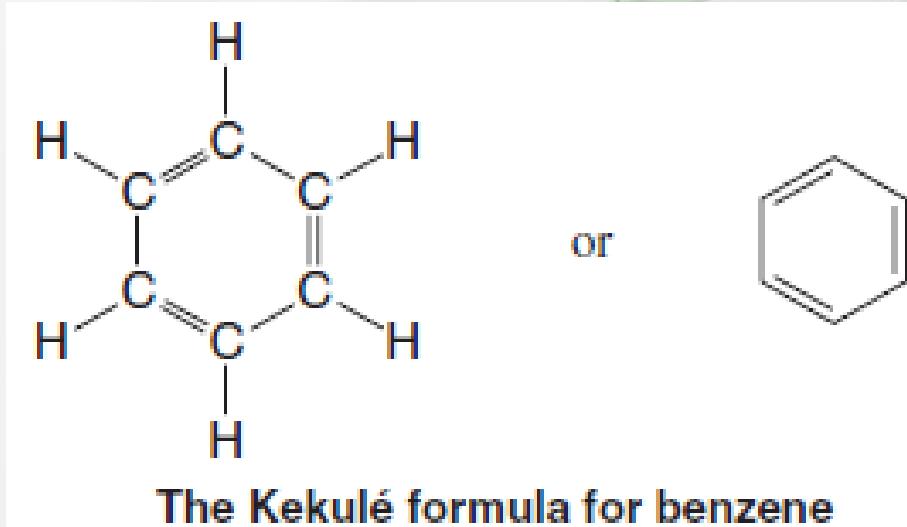
1. Introdução – O Estudo do Benzeno

- A determinação estrutural do benzeno só foi realizada em 1931. Entre várias propostas, a estrutura de Kekulé é a que melhor representou a molécula;



1. Introdução – O Estudo do Benzeno

- Kekulé sugeriu que os átomos de carbono do benzeno estão em um anel, e que eles estão ligados um aos outros por ligações simples e duplas alternadas, e que um átomo de hidrogênio está ligado a cada átomo de carbono;
- Esta estrutura satisfaz os requerimentos da teoria estrutural que átomos de carbono formam **4 ligações** e que todos os **átomos de hidrogênio do benzeno são equivalentes**:

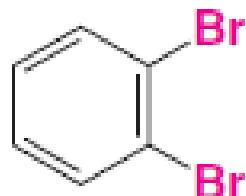


1. Introdução – O Estudo do Benzeno

- Contudo, logo surgiu um problema com a estrutura de Kekulé;
- A estrutura de Kekulé prediz que deveria existir dois 1,2-bromobenzeno:



and



These 1,2-dibromobenzenes do not exist as isomers.

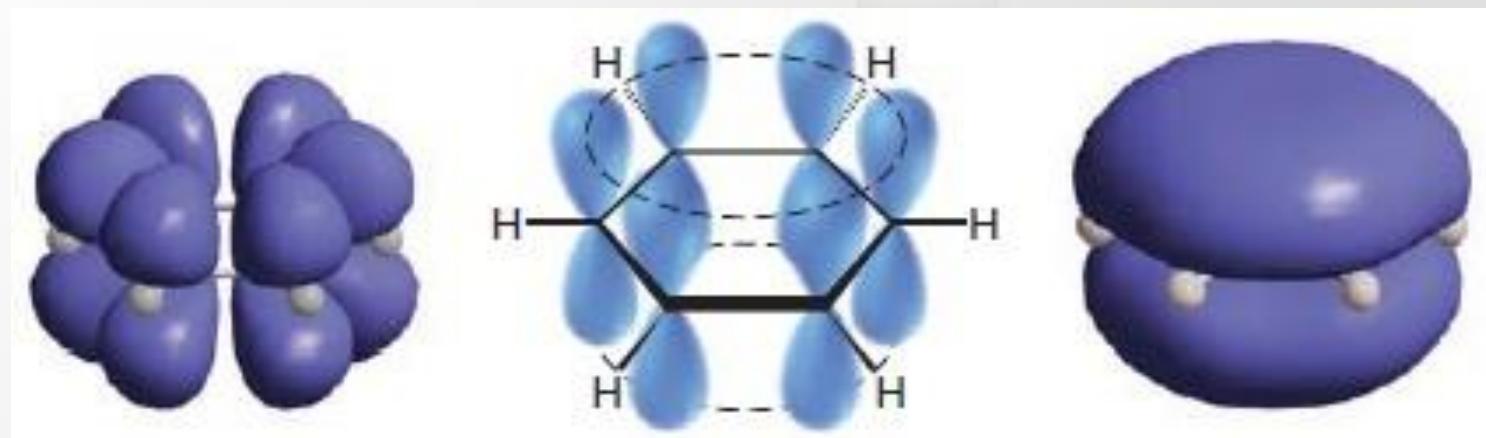
- Para resolver esta objeção Kekulé propôs que duas formas do benzeno (e seus derivados) estão em um estado de equilíbrio e que este equilíbrio é tão rapidamente estabilizado que impede o isolamento dos compostos separados.



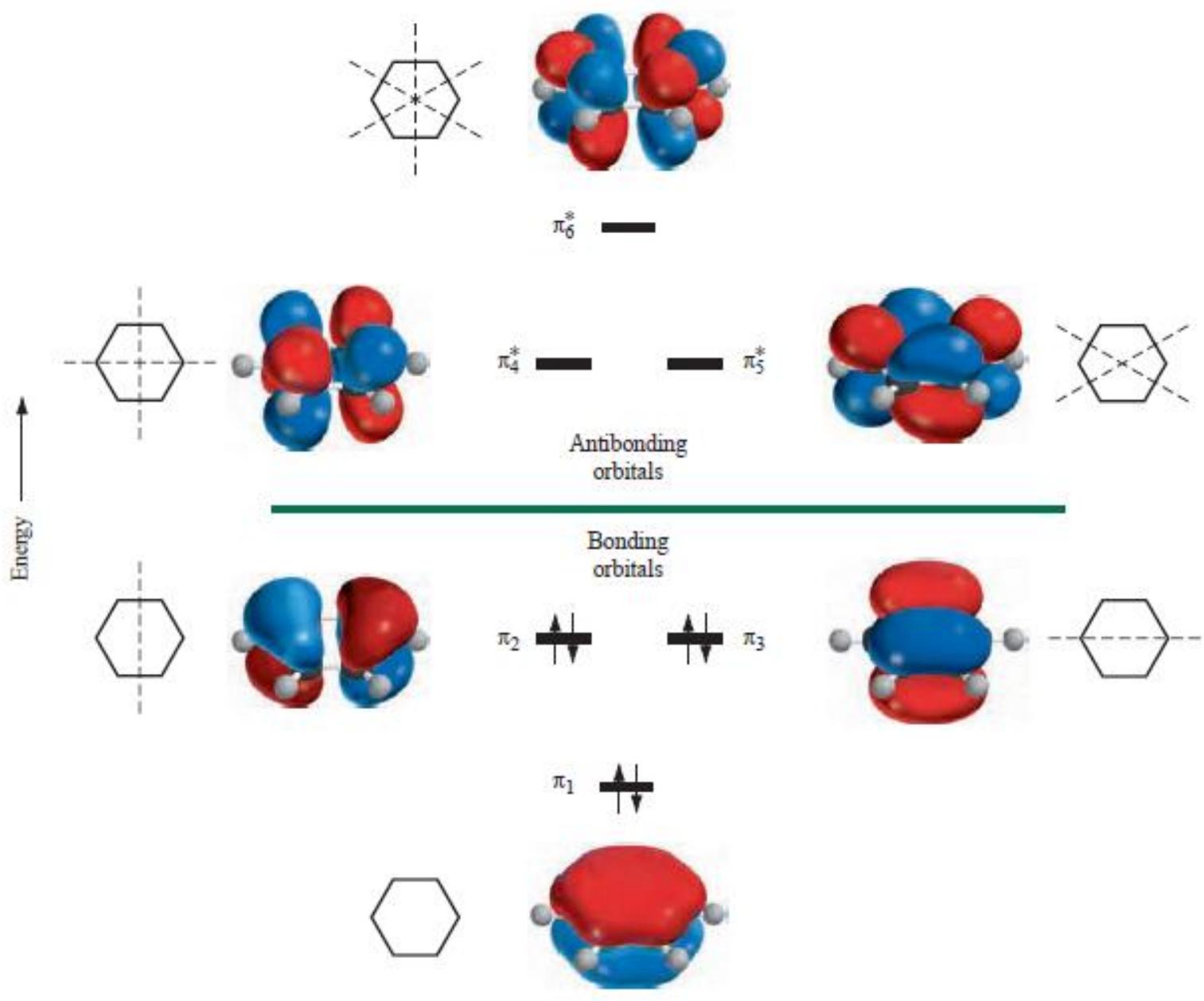
There is no such equilibrium between benzene ring bond isomers.

2. Uma visão sobre a hibridização orbital do Benzeno

- O orbital π de menor energia do benzeno é totalmente simétrico e pode ser escrito como:

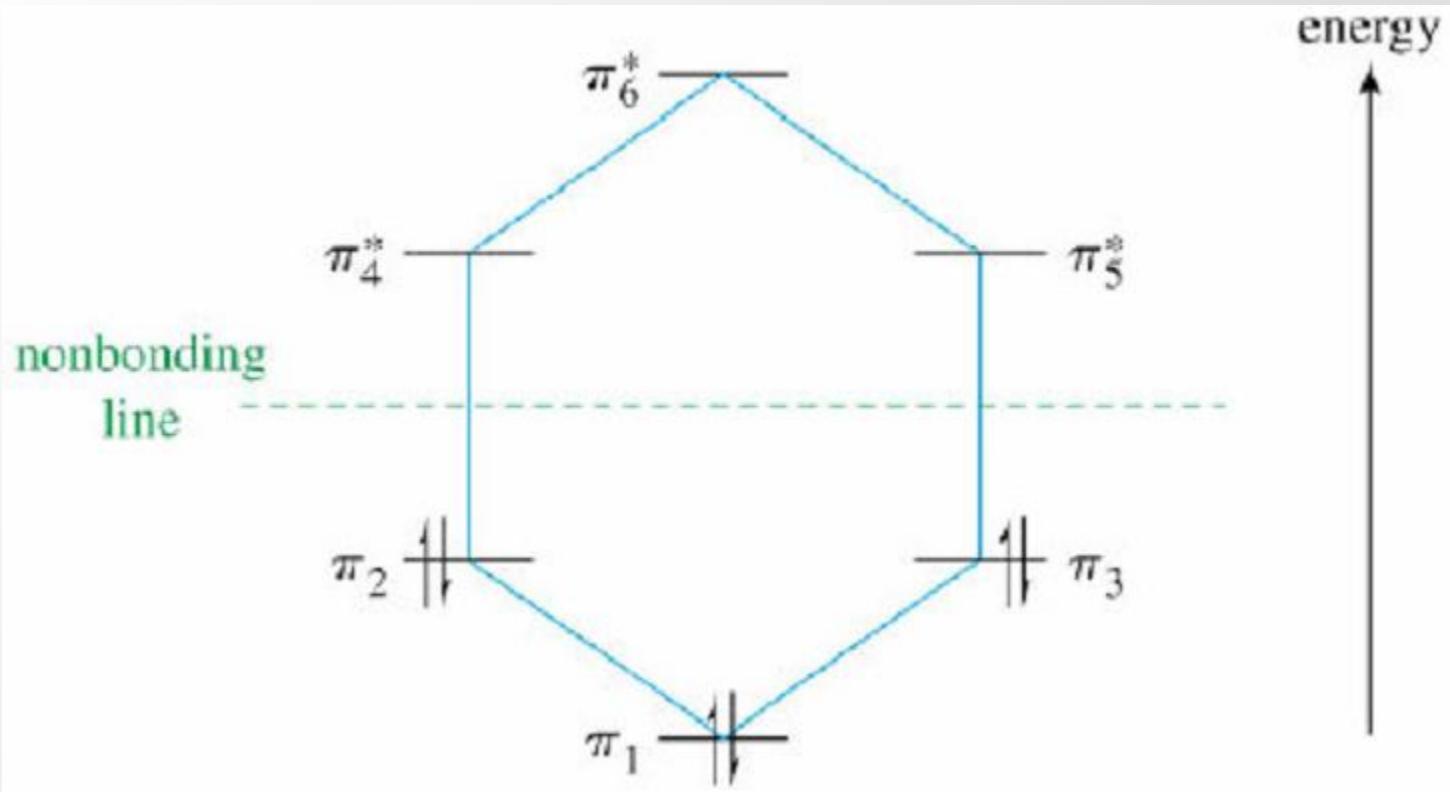


2. Uma visão sobre a hibridização orbital do Benzeno



2. Uma visão sobre a hibridização orbital do Benzeno

- Para que um composto seja considerado aromático tem que seguir as seguintes regras:
- Regra de Huckel: $(4n + 2)$ elétrons π ;
- Ser planar;



2. Uma visão sobre a hibridização orbital do Benzeno

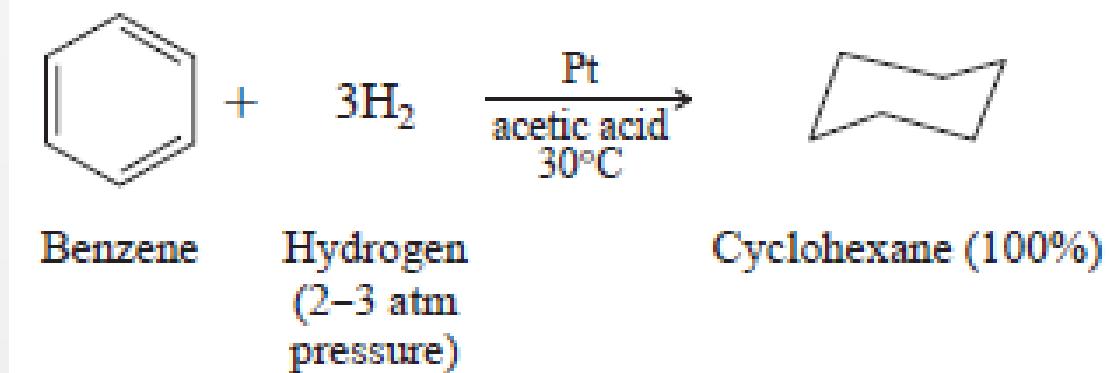
- O fato estrutural que o benzeno é planar, todos os ângulos de ligação são 120° , e cada carbono está ligado a três outros átomos, sugere uma hibridização sp^2 para o carbono e o quadro de ligações σ é mostrado na figura a seguir:



- A deslocalização promovida pela conjugação cíclica no benzeno proporciona que seus elétrons π sejam mais fortemente presos do que seriam na ausência de conjugação cíclica.

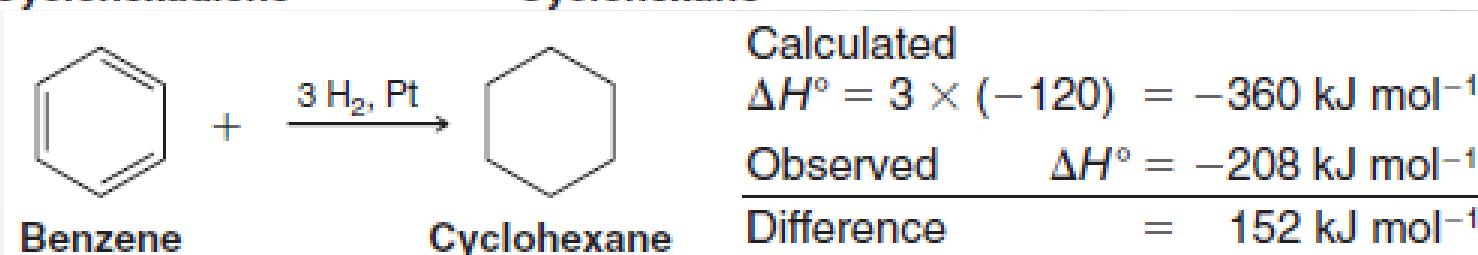
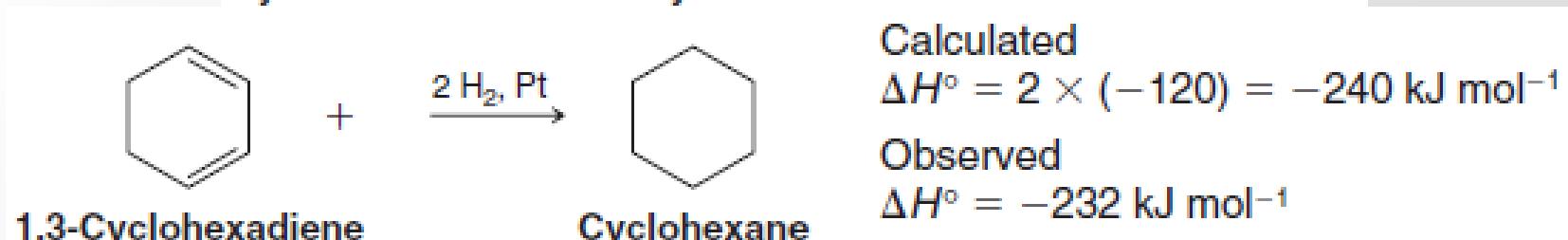
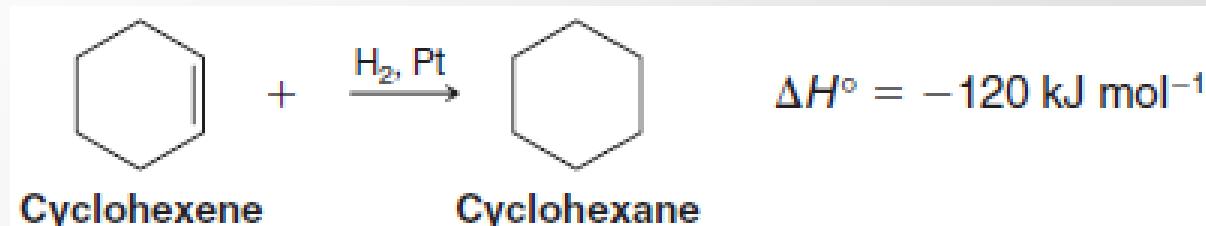
3. A estabilidade do benzeno

- A hidrogenação do benzeno é mais difícil que a hidrogenação de alcenos e alcinos;
- É possível hidrogenar o benzeno na presença de catalisadores mais ativos como Ródio (Rd) e Platina (Pt) a temperatura ambiente e pressões modestas;
- Benzeno consome **3 equivalentes molares de H₂** para formar o cicloexano:



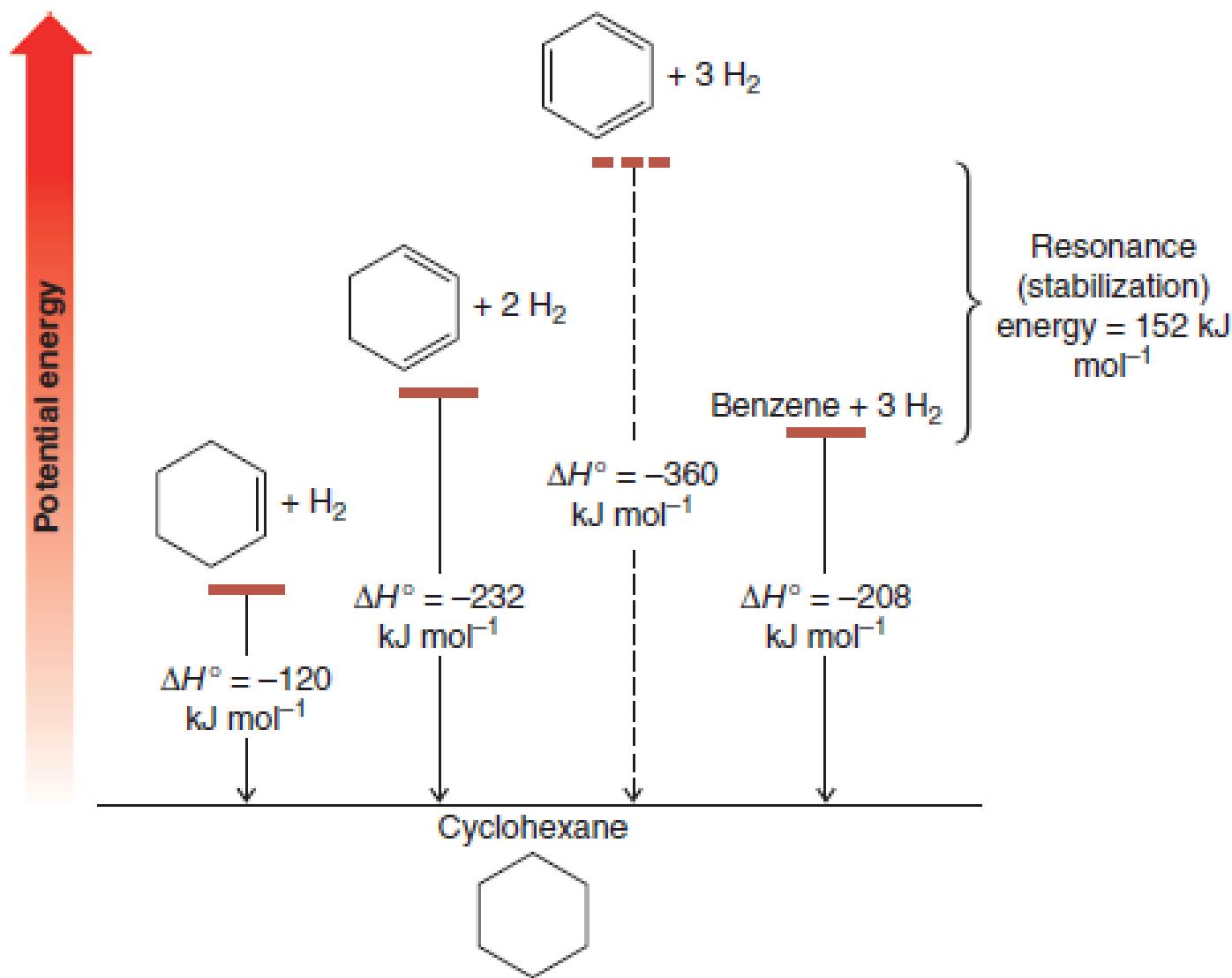
3. A estabilidade do benzeno

- O benzeno é mais estável termodinamicamente do que a estrutura de Kekulé sugere. Para vermos como, nós devemos considerar os seguintes resultados termodinâmicos:



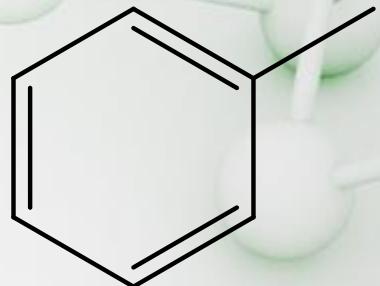
3. A estabilidade do benzeno

- Na maioria dos casos os sistemas muito estáveis são pouco reativos.



4. Nomenclatura

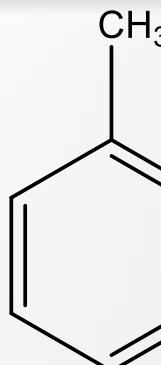
- Existe um grande número de compostos derivados do benzeno;
- Isto acontece toda vez que um dos hidrogênios do núcleo benzênico é substituído por um grupo, alquila ou não, e também quando temos anéis fundidos;
- O grupo fenila é frequentemente abreviado como: Φ , Ph, $-C_6H_5$ e Ar:



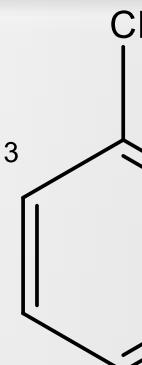
fenila

4. Nomenclatura

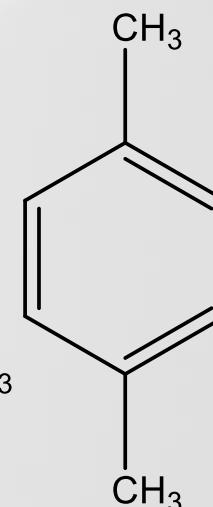
- Existem alguns compostos ou grupos de compostos que são de grande importância, e recebem denominação específica:



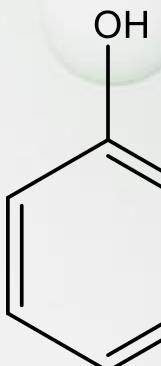
o-xileno



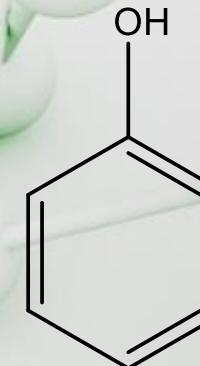
m-xileno



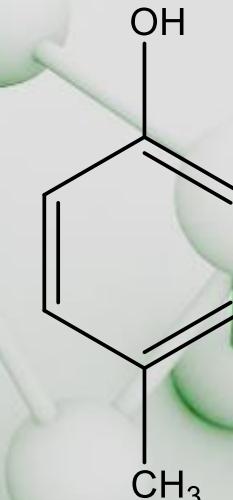
p-xileno



o-metilfenol



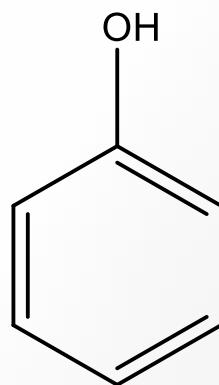
m-metilfenol



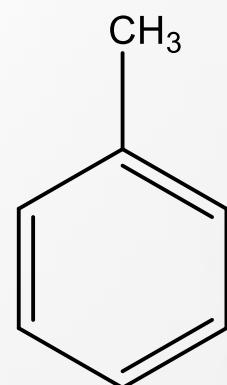
p-metilfenol

4. Nomenclatura

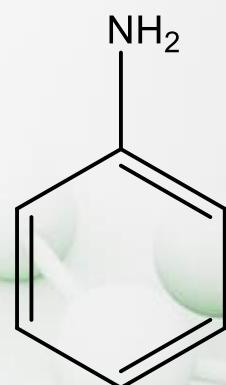
- Mais derivados do benzeno:



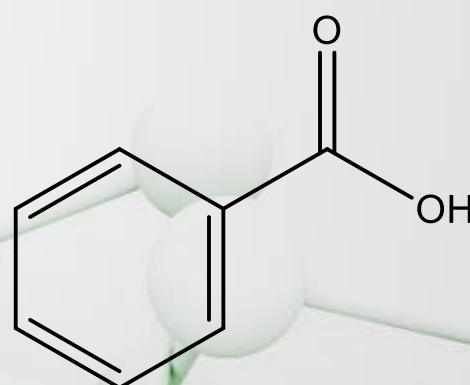
fenol



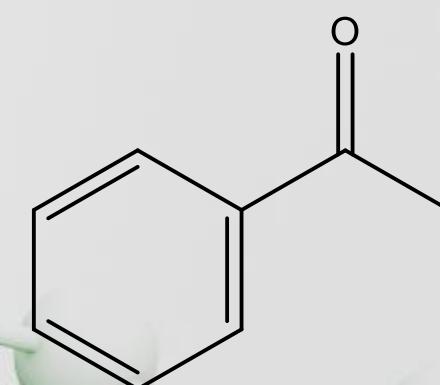
tolueno



anilina



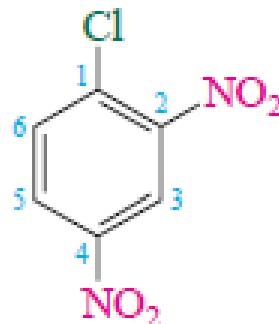
ácido benzóico



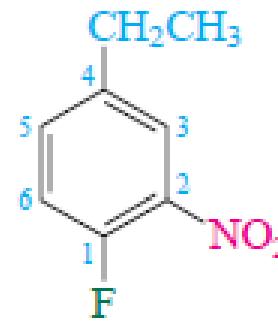
acetofenona

4. Nomenclatura

- Nestes exemplos o nome base dos derivados de benzeno determina o carbono ao qual a numeração começa;
- A direção da numeração é escolhida para fornecer a próxima posição substituída o menor número possível, independentemente do substituinte que ele tem;
- A ordem de aparecimento dos substituintes no nome é alfabética;
- Quando nenhum outro nome de base simples que não benzeno é apropriado, posições são numeradas de forma a dar o menor localizador no primeiro ponto de diferença:



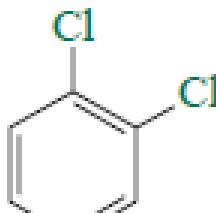
1-Chloro-2,4-dinitrobenzene



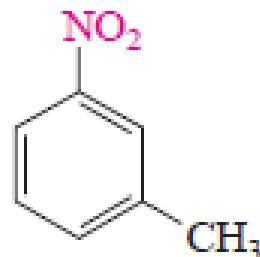
4-Ethyl-1-fluoro-2-nitrobenzene

4. Nomenclatura

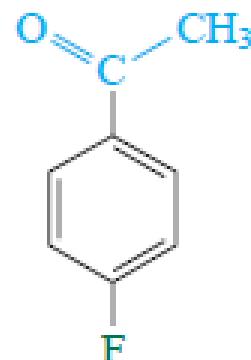
- Mais derivados do benzeno:



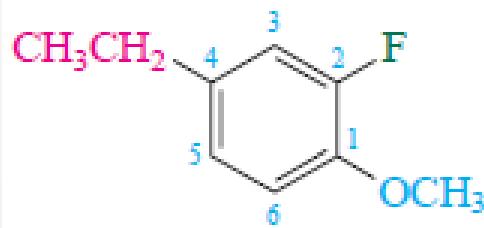
o-Dichlorobenzene
(1,2-dichlorobenzene)



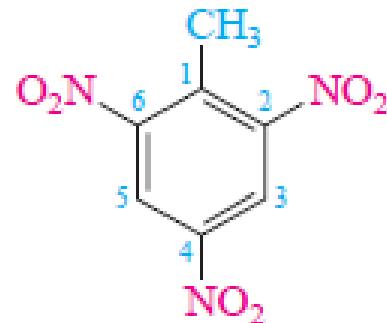
m-Nitrotoluene
(3-nitrotoluene)



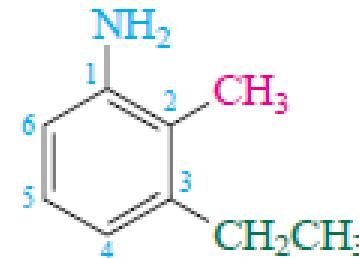
p-Fluoroacetophenone
(4-fluoroacetophenone)



4-Ethyl-2-fluoroanisole



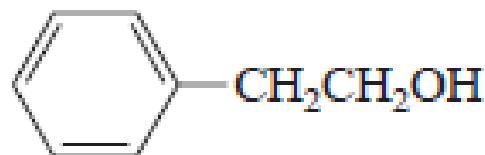
2,4,6-Trinitrotoluene



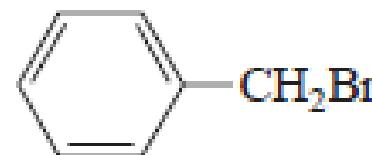
3-Ethyl-2-methylaniline

4. Nomenclatura

- Quando o anel do benzeno é nomeado como um substituinte, a palavra fenil(a) ($-C_6H_5$) é usada;
- Similarmente, um areno como substituinte é chamado de um grupo aril(a). O grupo benzil(a) é $C_6H_5CH_2-$:

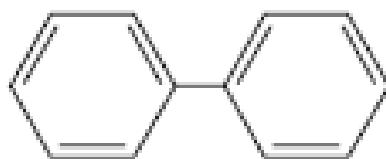


2-Phenylethanol

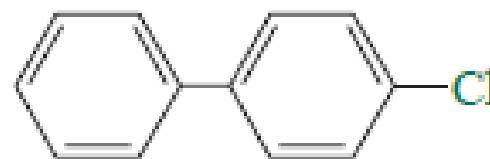


Benzyl bromide

- Bifenil é aceito pela IUPAC para os compostos nos quais dois anéis de benzeno estão conectados por uma simples ligação:



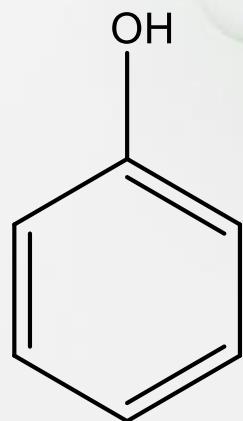
Biphenyl



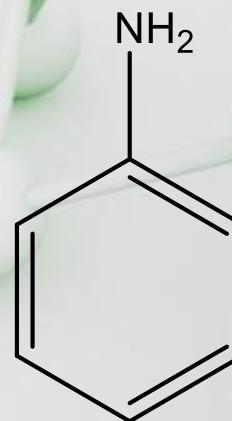
p-Chlorobiphenyl

5. Efeito do grupo

- O grupo ligado ao anel aromático afeta a densidade eletrônica do mesmo. Dependendo da sua natureza, **aumenta ou diminui a densidade eletrônica**;
- No caso do fenol ($-\text{OH}$) e da anilina ($-\text{NH}_2$), onde, respectivamente, o oxigênio e o nitrogênio possuem par de elétrons não ligantes, teremos um aumento da densidade eletrônica do anel. O aumento da densidade eletrônica do anel aumentará a reatividade frente a reagentes eletrofílicos:



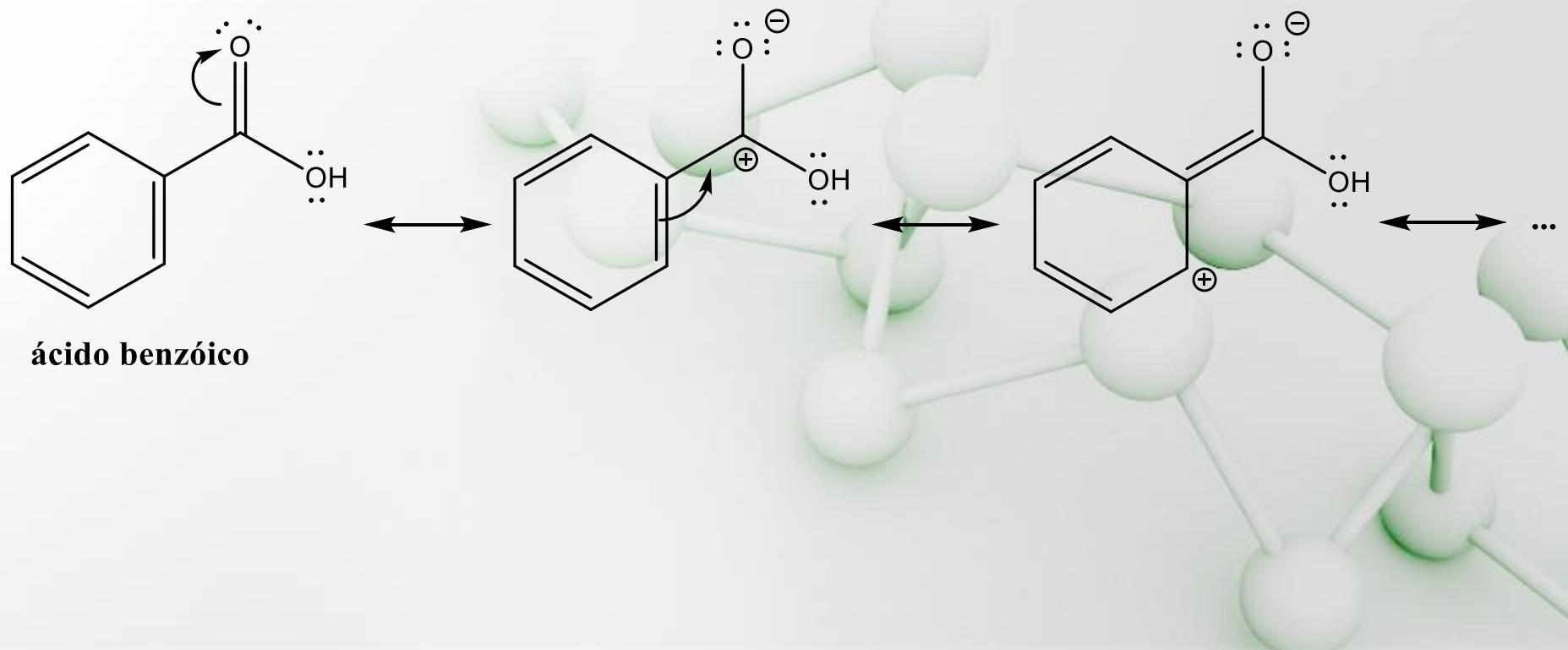
fenol



anilina

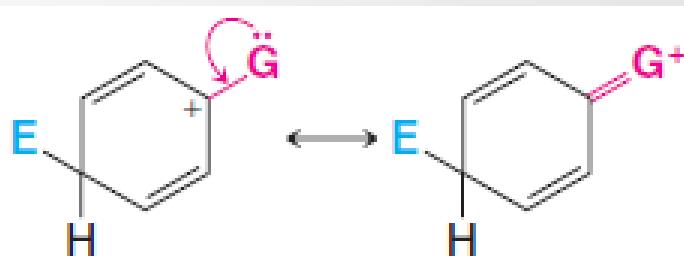
5.1. Efeito de ressonância

- Também temos grupos que diminuem, por efeito de ressonância, a densidade eletrônica do anel aromático:



5.1. Efeito de ressonância

- O efeito de ressonância de um substituinte **G** refere-se a possibilidade que a presença de **G** pode aumentar ou diminuir a estabilização por ressonância do íon arênio intermediário.



- Quando **X** = F, Cl, Br e I esta ordem pode ser relacionada a eletronegatividade dos átomos com o par de elétrons não ligante. Quanto mais eletronegativo é o átomo, menor a habilidade dele aceitar uma carga positiva:

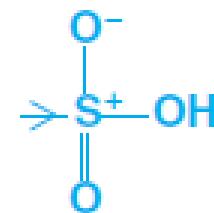
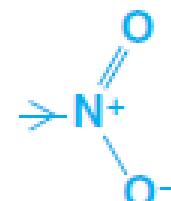
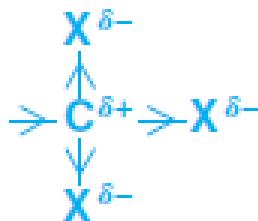
Most electron donating $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{H}_2, \text{---}\ddot{\text{N}}\text{R}_2 > \text{---}\ddot{\text{O}}\text{H}, \text{---}\ddot{\text{O}}\text{R} > \text{---}\ddot{\text{X}}:$ Least electron donating

5.2. Efeito indutivo

- Além do efeito de ressonância, também pode ocorrer a indução, que pode ser um efeito retirador ou doador de e^- dependendo da natureza do grupo **G**:



(e.g., $\text{G} = \text{F, Cl, or Br}$)

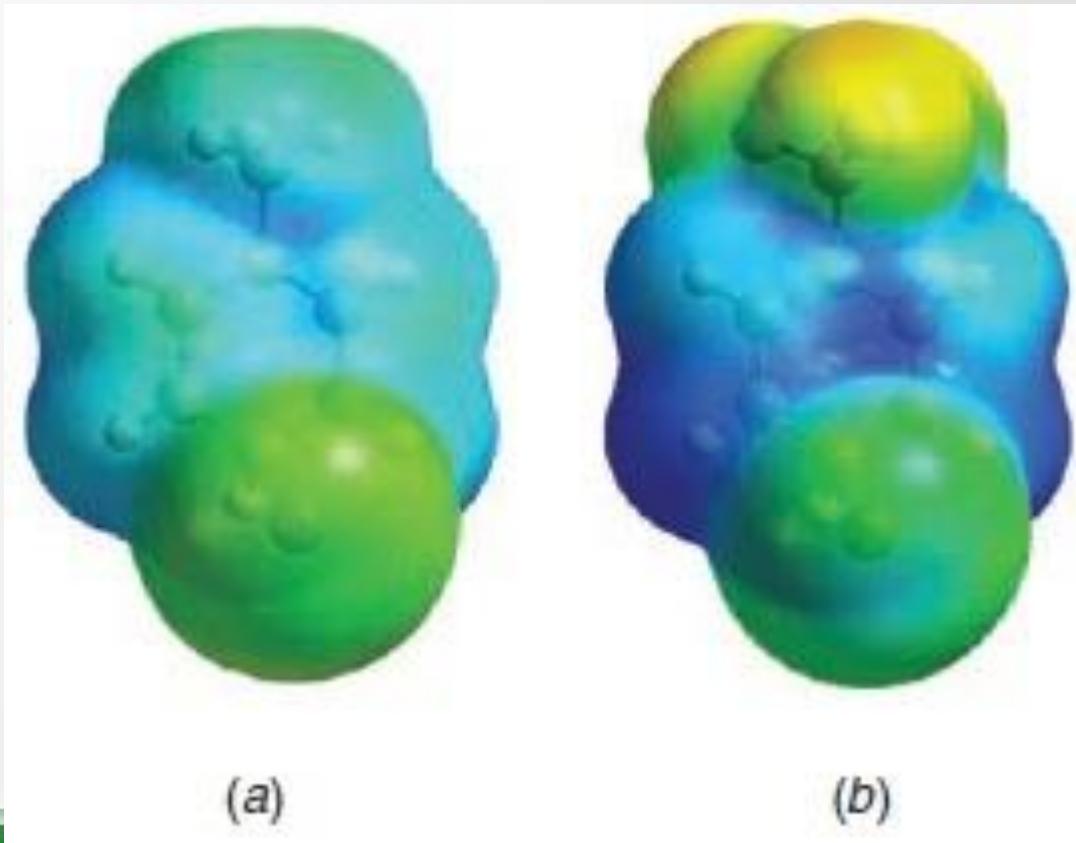


($\text{G} = \text{H, R, OH, or OR}$)

Electron-withdrawing groups with a full or partial charge on the atom attached to the ring

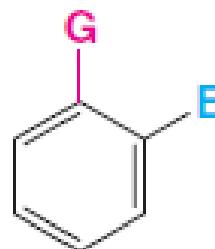
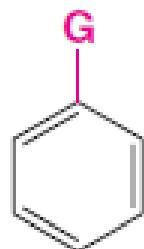
5.2. Efeito indutivo

- Mapa de potencial eletrostático para o íon arênio em uma adição eletrofílica de bromo;
- (a) Metilbezeno (tolueno);
- (b) Trifluormetilbenzeno.

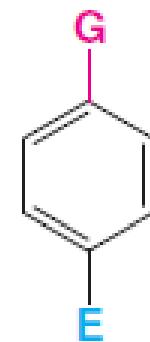


5.3. Efeito do grupo - Orientadores

- O efeito dos grupos vai determinar as posições do anel (*ortho*, *meta* e *para*) mais favoráveis a uma determinada reação.
- Grupos direcionadores Orto-Para:** direcionam o grupo de entrada predominantemente para uma posição **Orto** ou **Para** em relação a si:



+



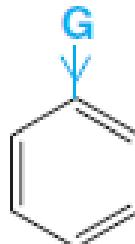
+



G is an ortho–para director.

Ortho
product

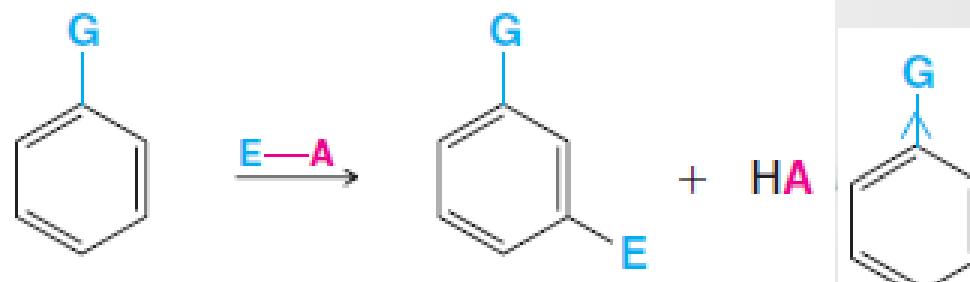
Para
product



If **G** donates electrons the ring is activated; It reacts faster, and at an ortho or para position.

5.3. Efeito do grupo - Orientadores

- **Grupos direcionadores Meta:** direcionam o grupo de entrada predominantemente para uma posição **Meta** em relação a si:



If G withdraws electrons the ring is deactivated; It reacts more slowly, and at a meta position (except when G is a halogen).



5.4. Classificação dos grupos substituintes

TABLE 15.2

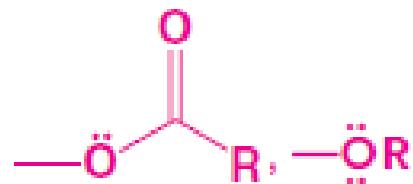
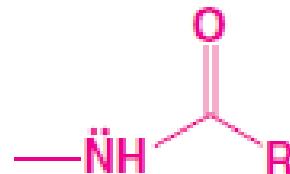
Effect of Substituents on Electrophilic Aromatic Substitution

Ortho–Para Directors

Strongly Activating



Moderately Activating



Weakly Activating

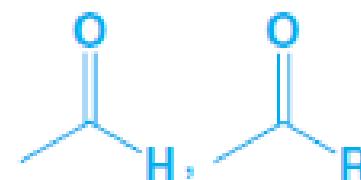
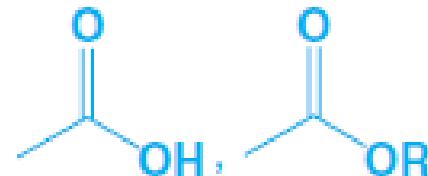
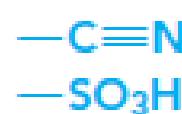


Weakly Deactivating

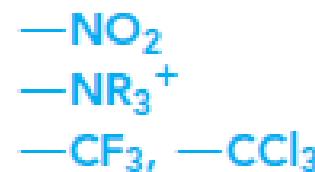


Meta Directors

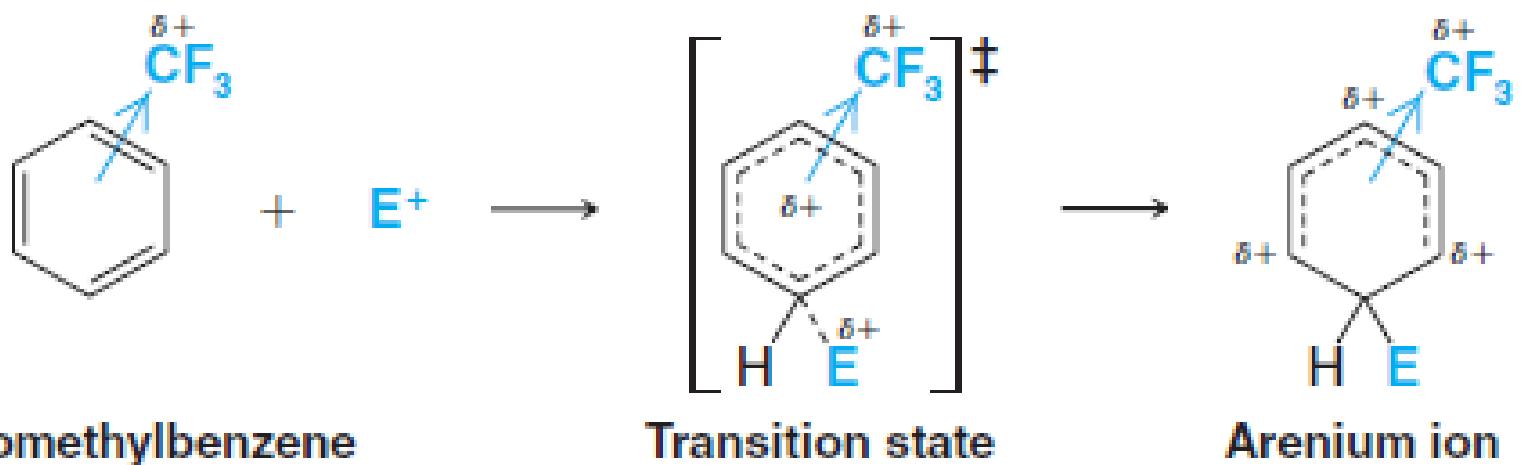
Moderately Deactivating



Strongly Deactivating



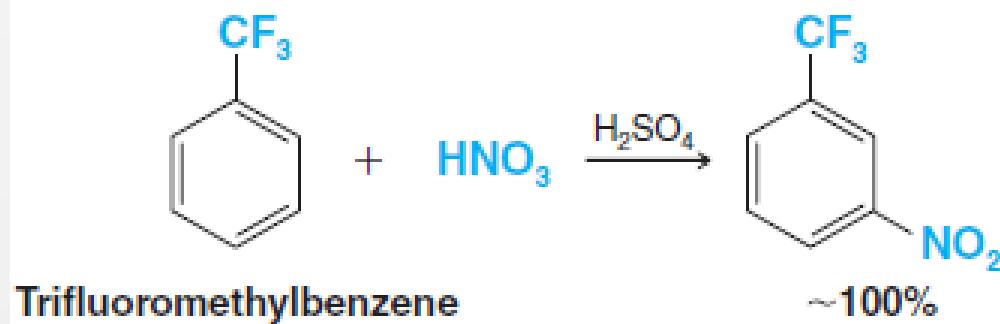
5.5. Exemplo – Grupo direcionador *Meta*



Trifluoromethylbenzene

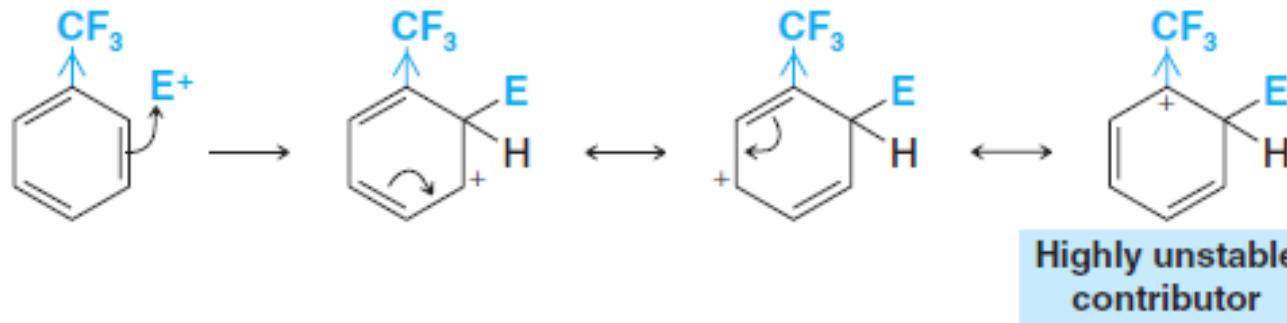
Transition state

Arenium ion

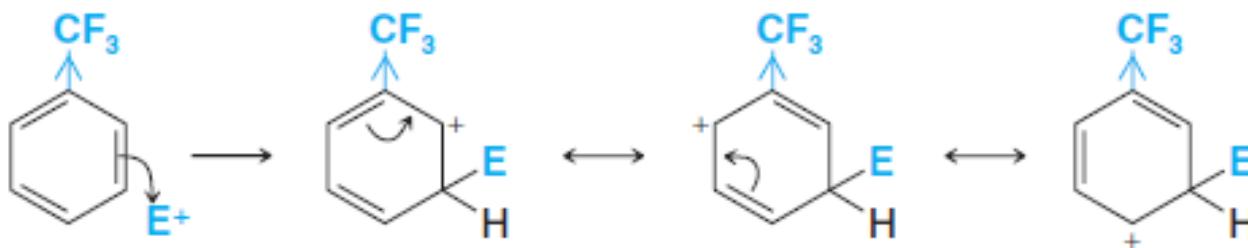


5.5. Exemplo – Grupo direcionador *Meta*

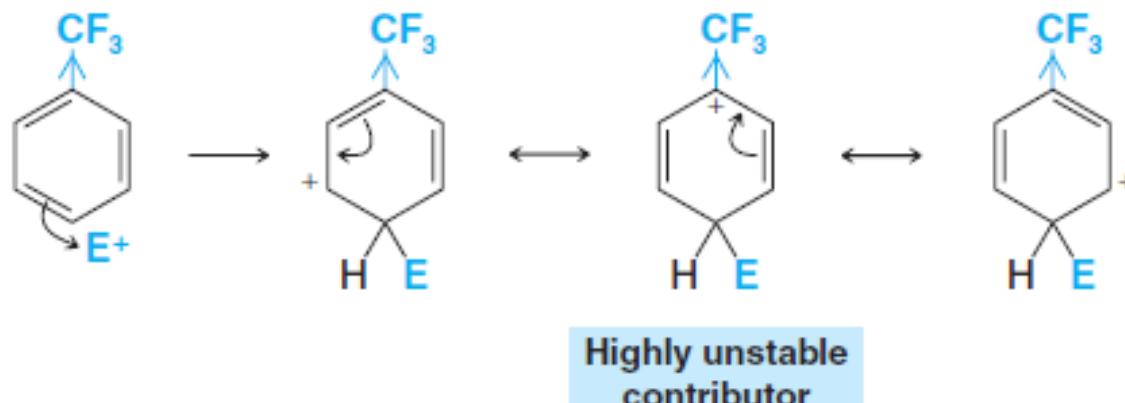
Ortho Attack



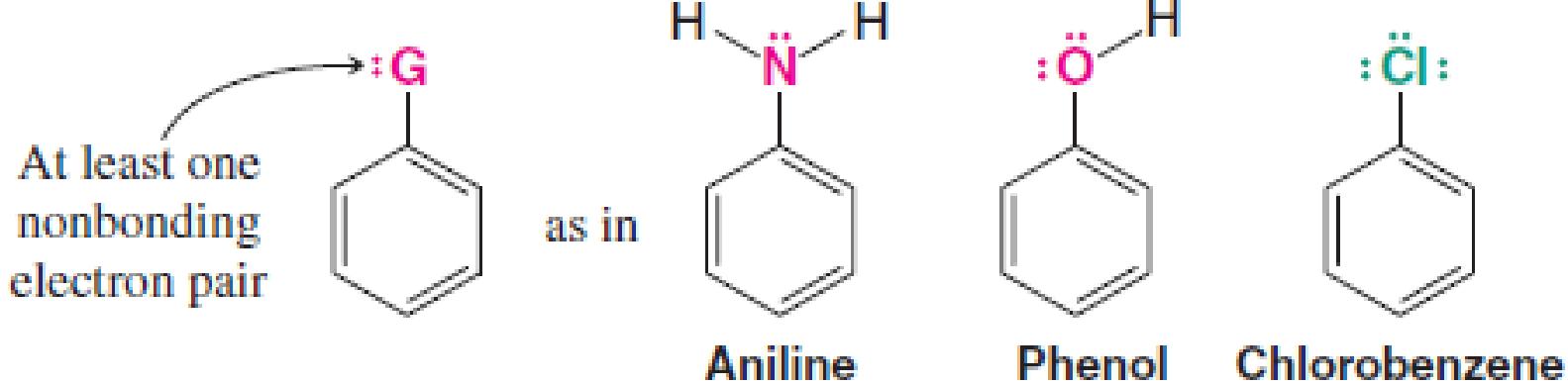
Meta Attack



Para Attack

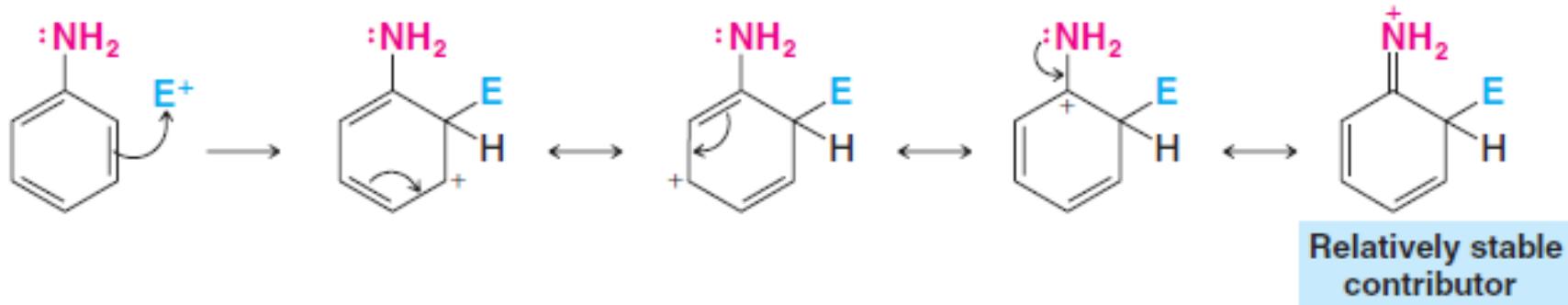


5.5. Exemplo – Grupo direcionador *Orto-Para*

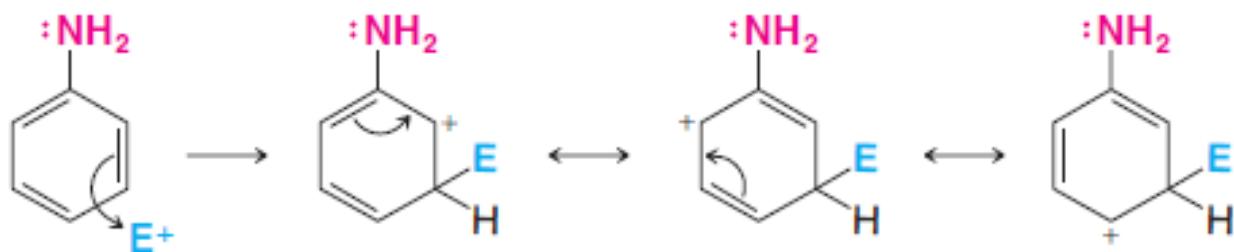


5.5. Exemplo – Grupo direcionador *Orto-Para*

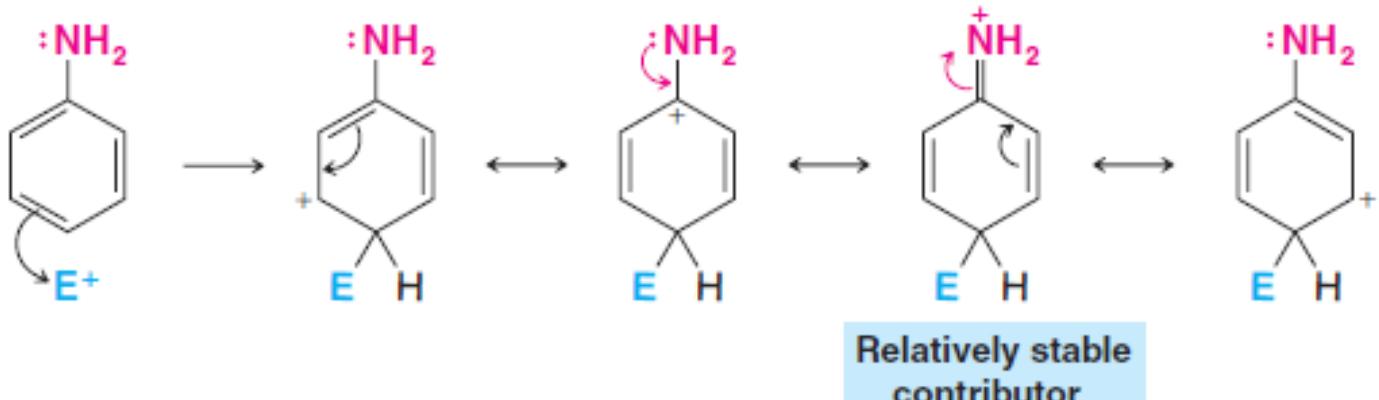
Ortho Attack



Meta Attack

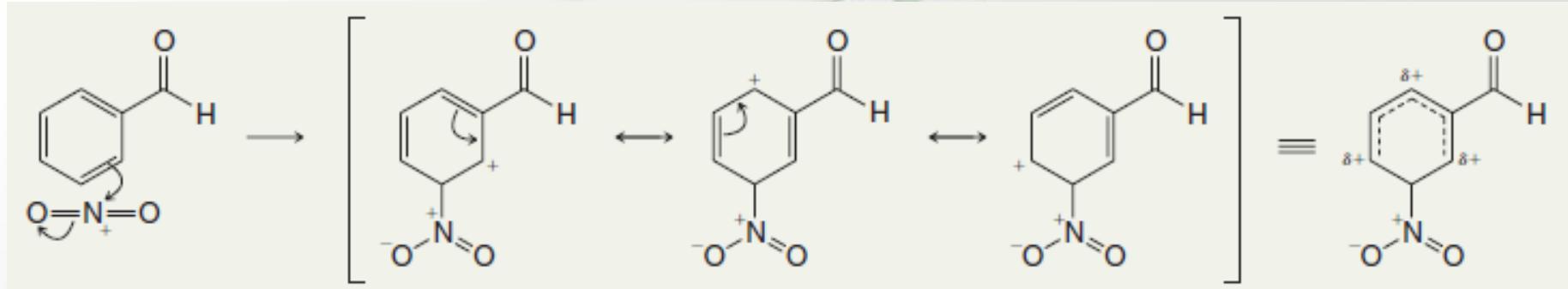


Para Attack



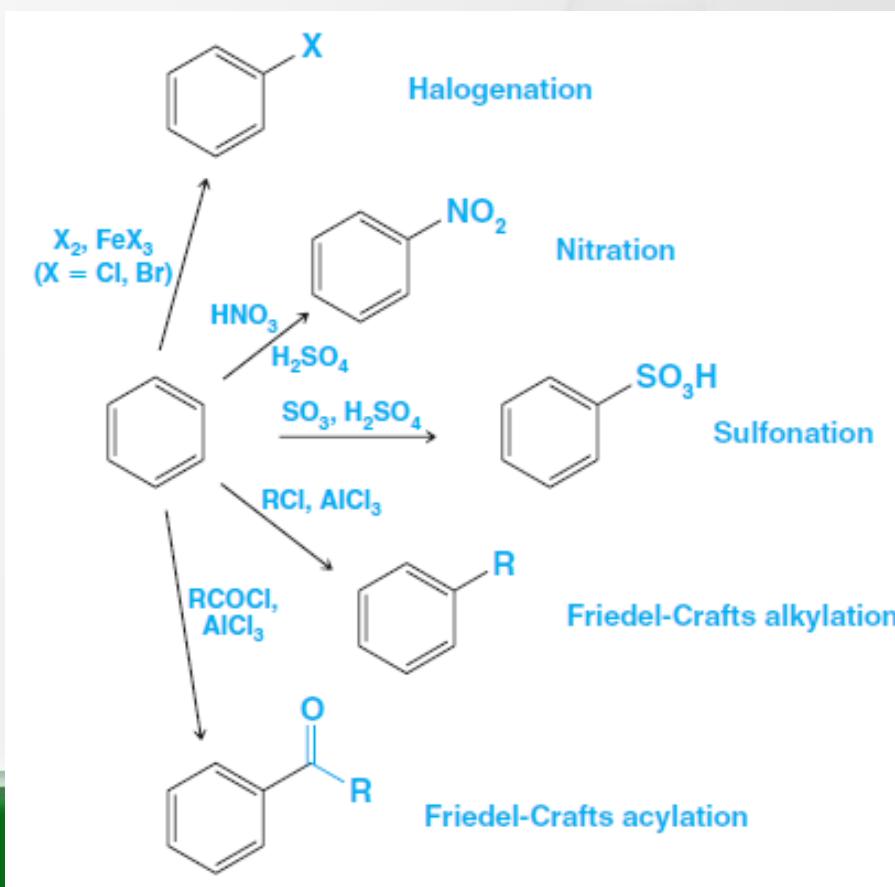
5.6. Exercício

- Escreva as estruturas de ressonância contribuintes e o híbrido para o íon arênio formado quando o benzaldeído sofre uma nitração na posição *meta*.



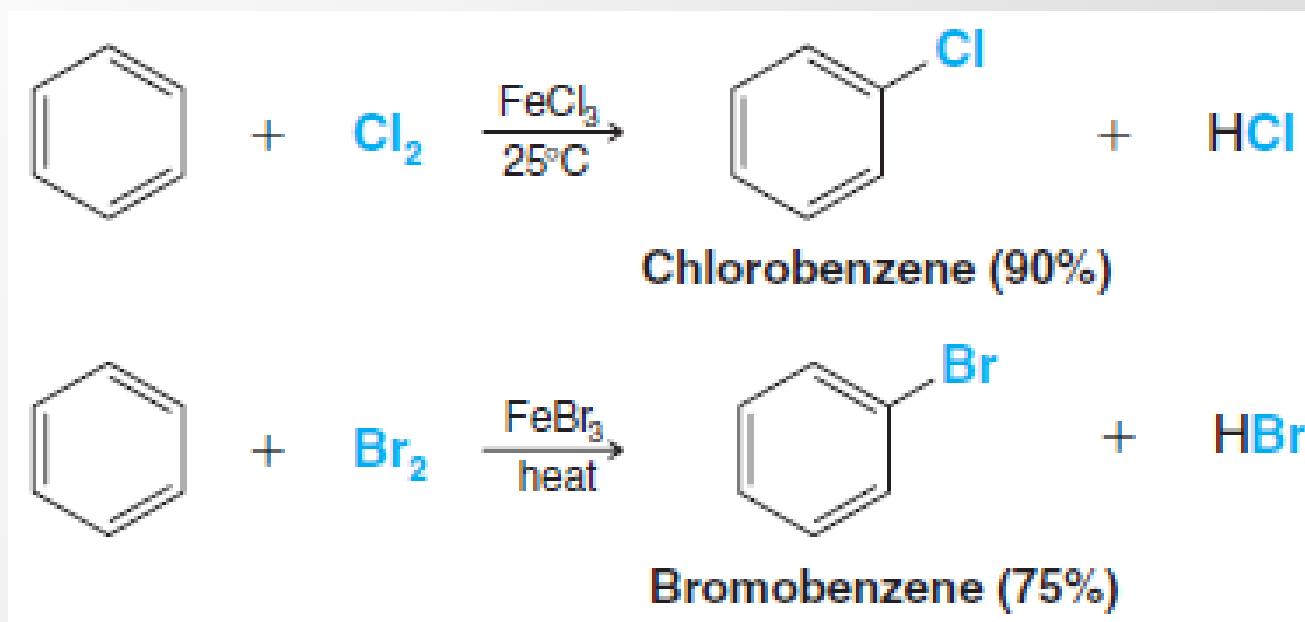
5.7. Reações de compostos aromáticos

- Os tipos de reações mais características dos compostos aromáticos são as reações de **Substituição Eletrofílica Aromática**, e entre essas podemos citar alguns exemplos: **halogenação, nitração, sulfonação, alquilação de Friedel-Crafts e acilação de Friedel-Crafts**.



5.7.1. Reação de halogenação

- O benzeno reage com bromo e cloro na presença de um ácido Lewis para dar um produto de substituição halogenado com bom rendimento:



5.7.1. Reação de halogenação

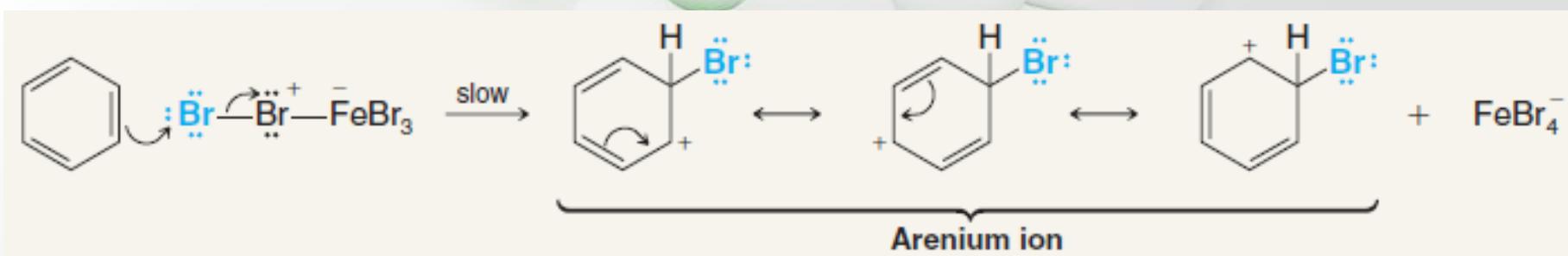
- Mecanismo: Bromação aromática eletrofílica

- Etapa 1:

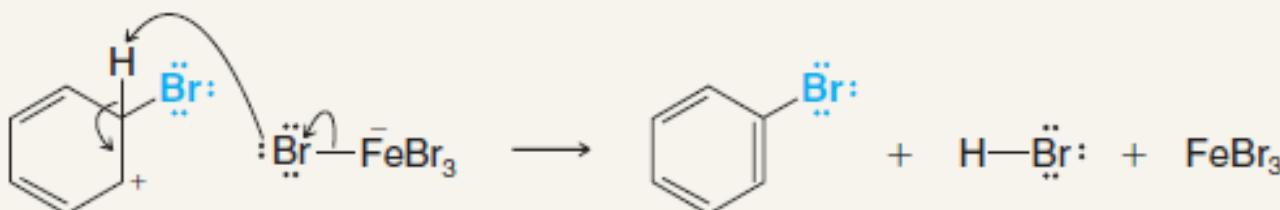


Bromine combines with FeBr_3 to form a complex.

- Etapa 2:



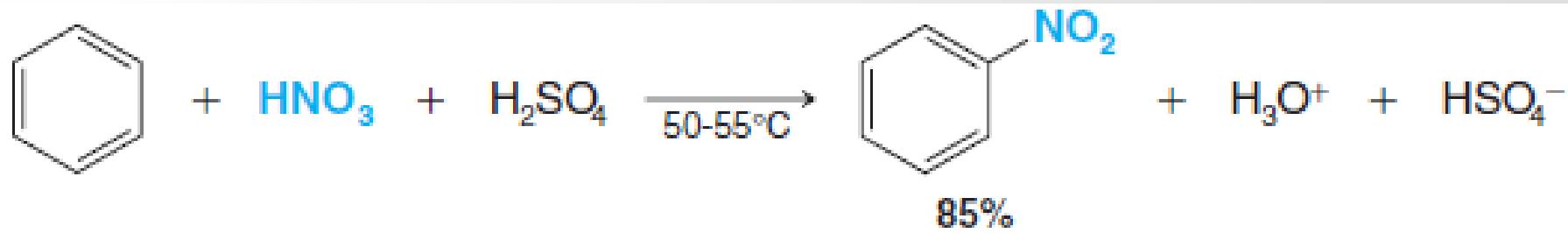
- Etapa 3:



A proton is removed from the arenium ion to form bromobenzene and regenerate the catalyst.

5.7.2. Reação de nitração

- O benzeno sofre uma reação de nitração com um mixtura de ácido sulfúrico concentrado e ácido nítrico concentrado:

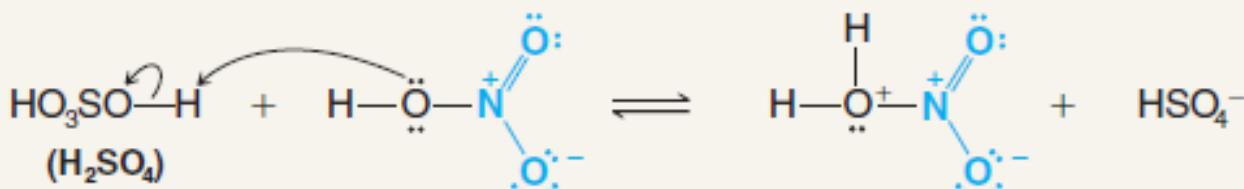


- Ácido sulfúrico concentrado aumenta a velocidade de reação pelo aumento da concentração do eletrófilo, o íon nitrônio (NO_2^+).

5.7.2. Reação de nitração

- Mecanismo:

- Etapa 1:



In this step nitric acid accepts a proton from the stronger acid, sulfuric acid.

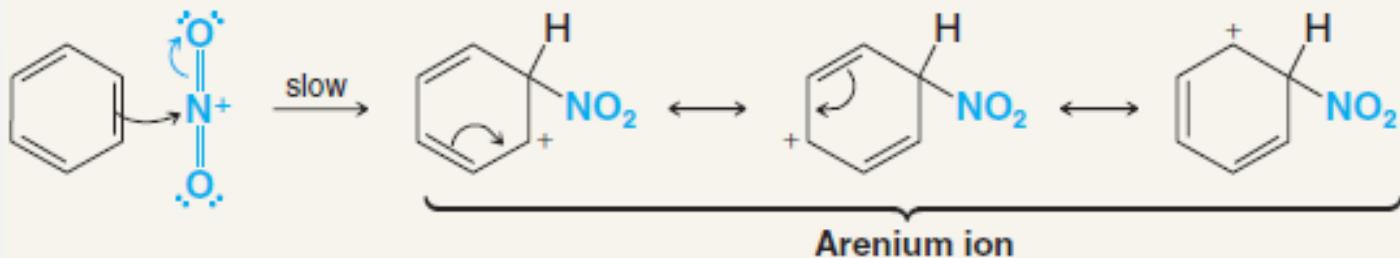
- Etapa 2:



Nitronium ion

Now that it is protonated, nitric acid can dissociate to form a nitronium ion.

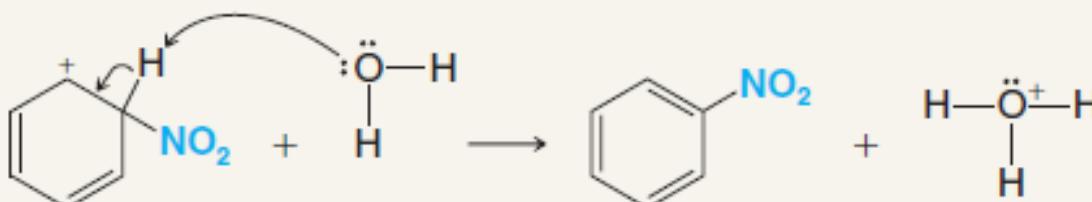
- Etapa 3:



Arenium ion

The nitronium ion is the electrophile in nitration; it reacts with benzene to form a resonance-stabilized arenium ion.

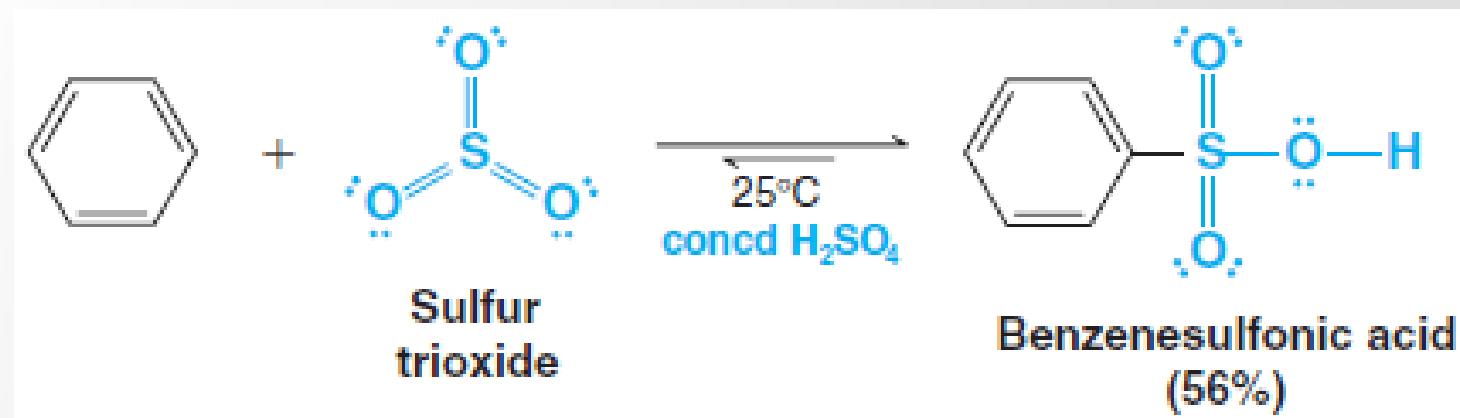
- Etapa 4:



The arenium ion then loses a proton to a Lewis base and becomes nitrobenzene.

5.7.3. Reação de sulfonação

- O benzeno reage com ácido sulfúrico fumegante a temperatura ambiente para produzir o ácido benzenossulfônico:



- Ácido sulfúrico fumegante é o ácido sulfúrico que contém trióxido de enxofre em sua composição.

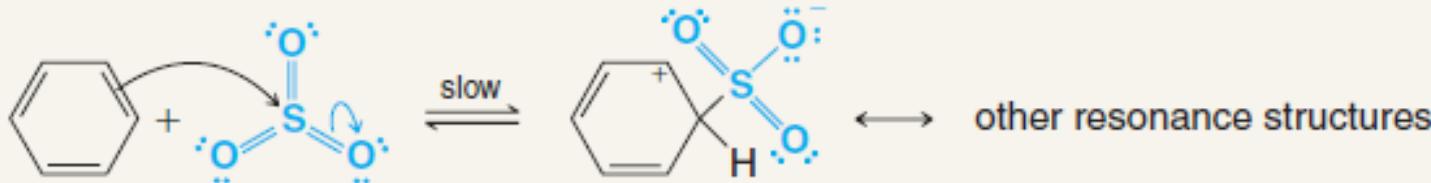
5.7.3. Reação de sulfonação

- Mecanismo:



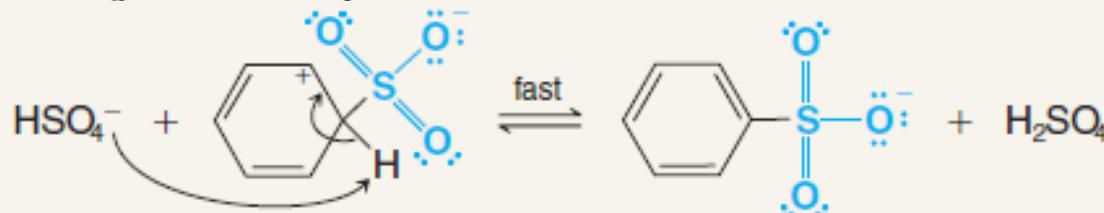
This equilibrium produces SO_3 in concentrated H_2SO_4 .

- Etapa 2:



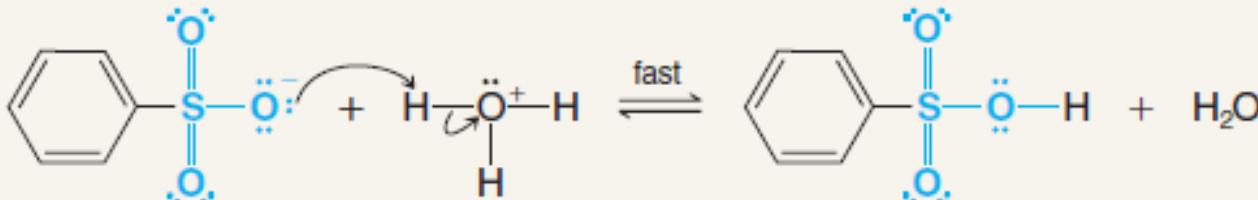
SO_3 is the electrophile that reacts with benzene to form an arenium ion.

- Etapa 3:



A proton is removed from the arenium ion to form the benzenesulfonate ion.

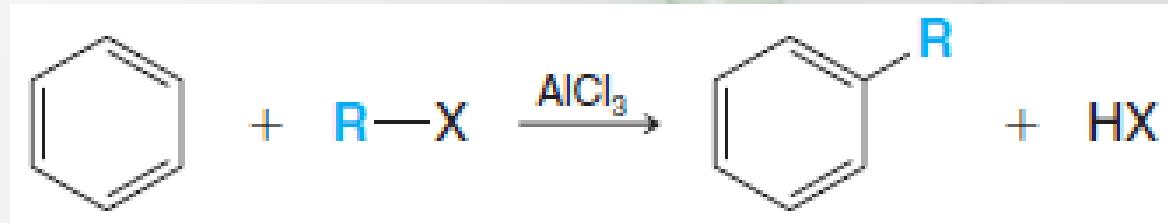
- Etapa 4:



The benzenesulfonate ion accepts a proton to become benzenesulfonic acid.

5.7.4. Reação de alquilação de Friedel-Crafts

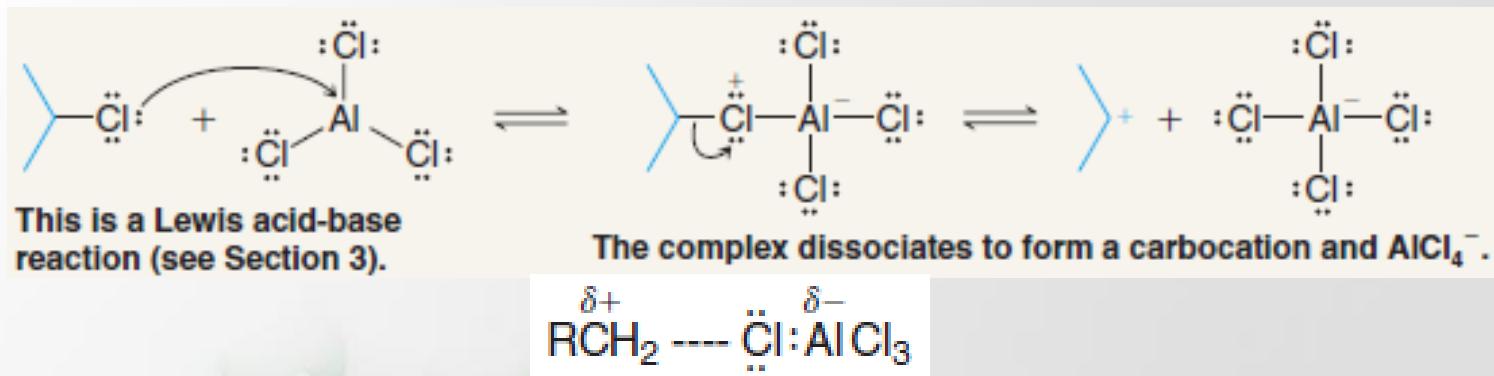
- Charles Friedel, um químico Francês, e seu colaborador americano, James M. Crafts, descobriram novos métodos para a preparação de alquilbenzenos ($\text{Ar}-\text{R}$) e acilbenzenos ($\text{Ar}-\text{COR}$) em 1877.
- A seguinte equação é uma equação geral para a reação de alquilação de Friedel-Crafts:



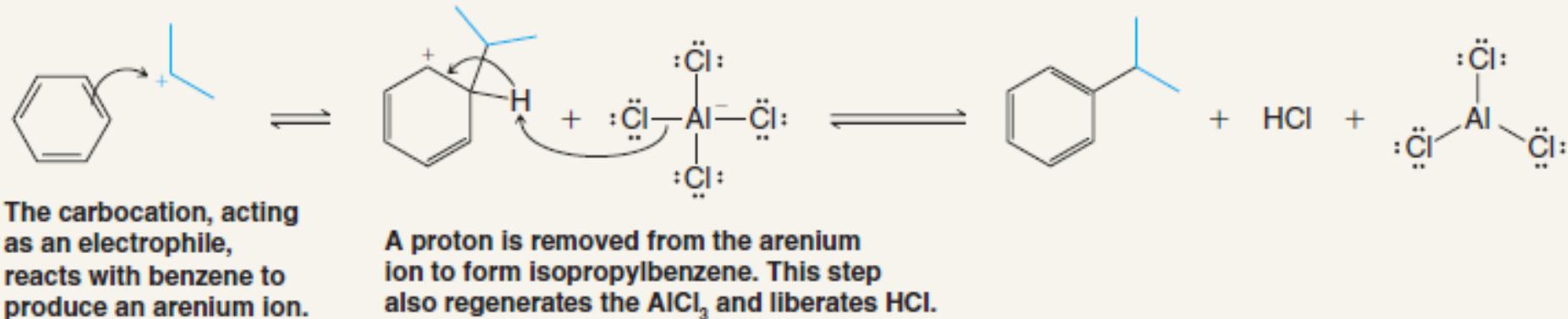
5.7.4. Reação de alquilação de Friedel-Crafts

- Mecanismo:

- Etapa 1:

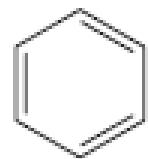


- Etapa 2:

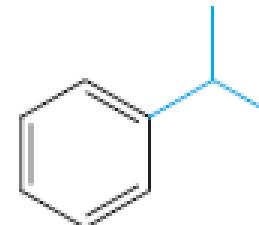


5.7.4. Reação de alquilação de Friedel-Crafts

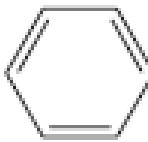
- Estas possibilidades incluem o uso de uma mistura de um alceno e um ácido:



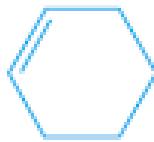
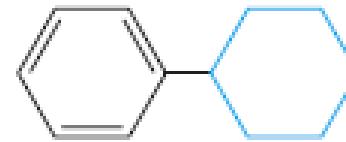
+

 $\xrightarrow[\text{0}^\circ\text{C}]{\text{HF}}$ 

Propene

Isopropylbenzene (cumene)
(84%)

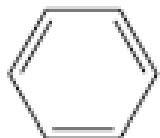
+

 $\xrightarrow[\text{0}^\circ\text{C}]{\text{HF}}$ 

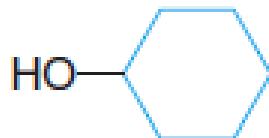
Cyclohexene

Cyclohexylbenzene
(62%)

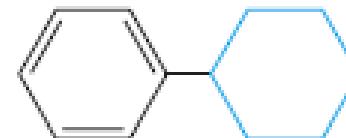
- Uma mistura de um álcool e um ácido pode ser usada:



+

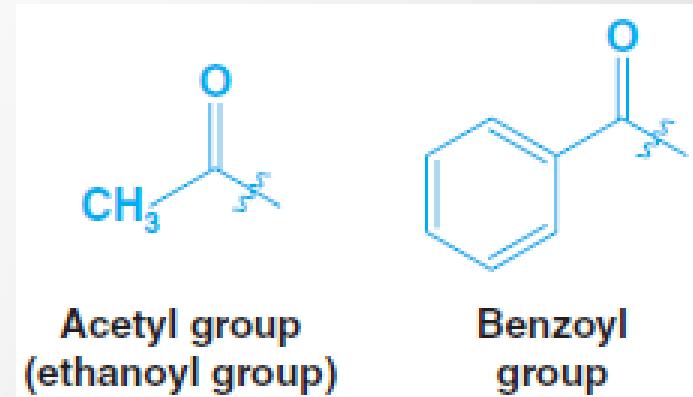


Cyclohexanol

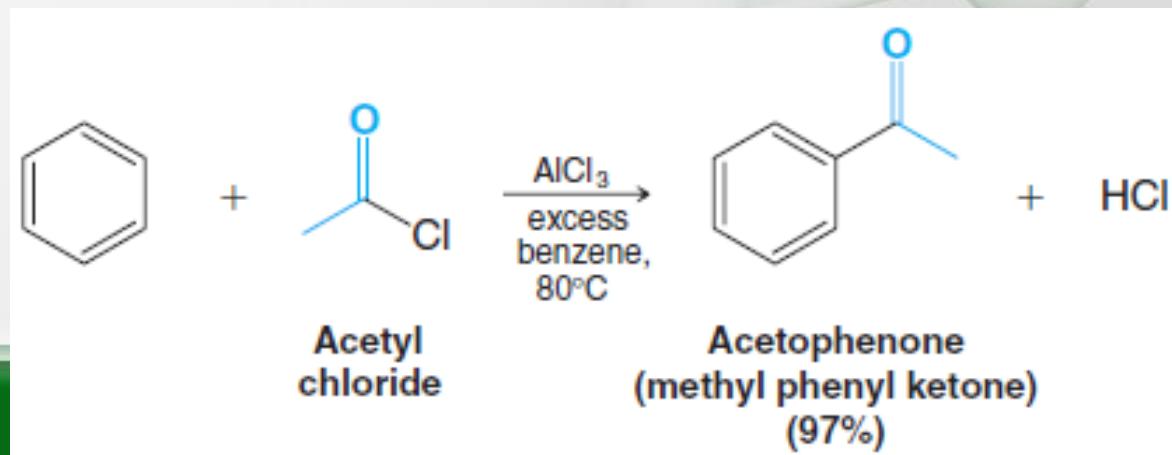
 $\xrightarrow[\text{60}^\circ\text{C}]{\text{BF}_3}$ + H_2O Cyclohexylbenzene
(56%)

5.7.5. Reação de alcilação de Friedel-Crafts

- Dois grupos acil(a) comuns são o grupo acetil(a) e o grupo benzoil(a):



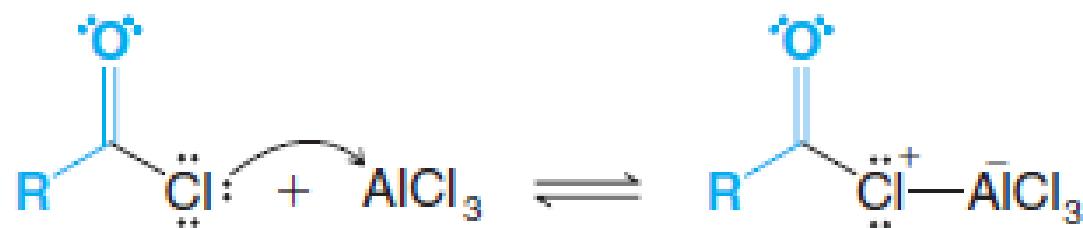
- A reação de acilação de Friedel-Crafts é frequentemente realizada através do tratamento de um composto aromático com um haleto de acila (ex.: cloreto de acila):



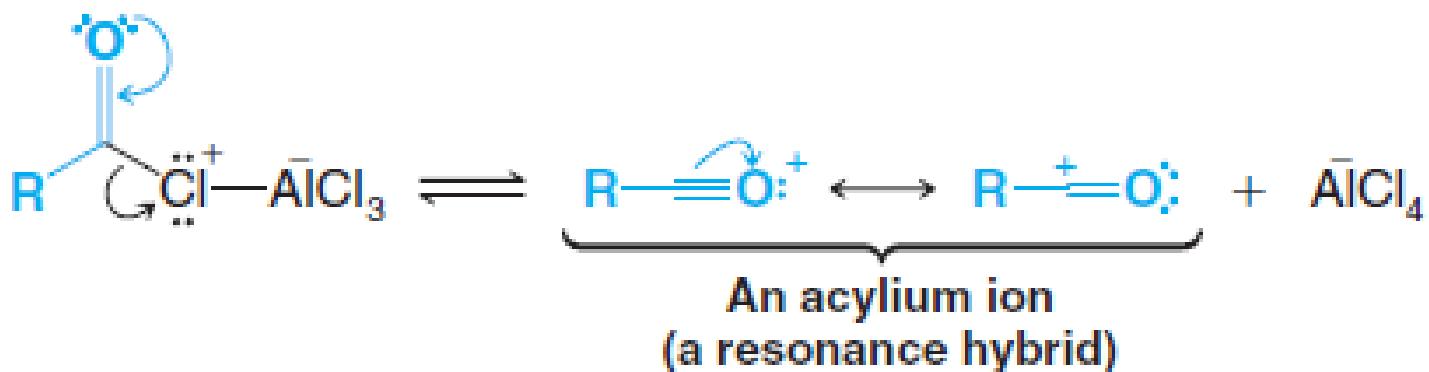
5.7.5. Reação de alcilação de Friedel-Crafts

- Na maioria das reações de acilação de Friedel-Crafts os eletrófilos aparecem como sendo íons acilíos formados através de um haleto de acila da seguinte forma:

- Etapa 1)

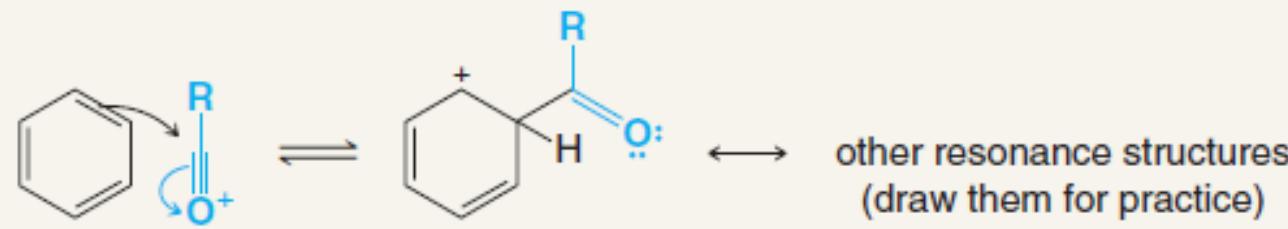


- Etapa 2)

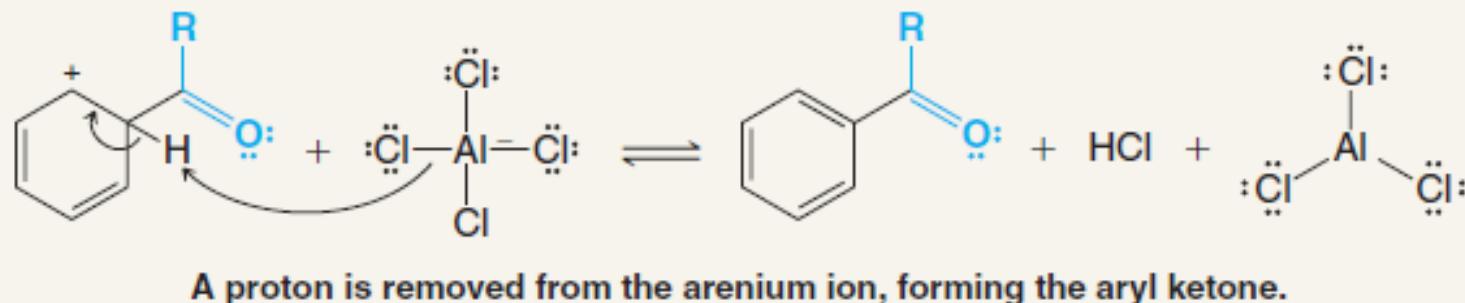


5.7.5. Reação de alcilação de Friedel-Crafts

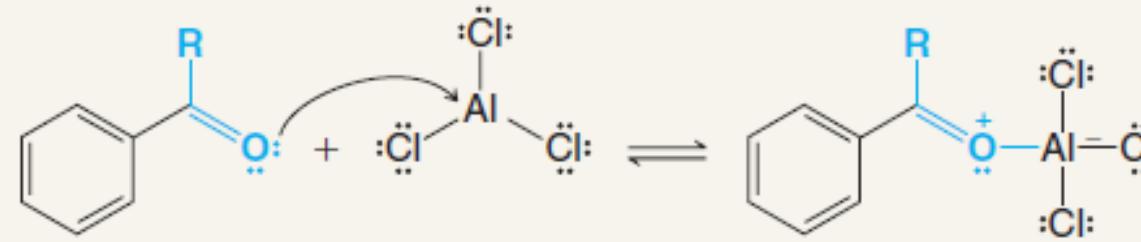
- Etapa 3:



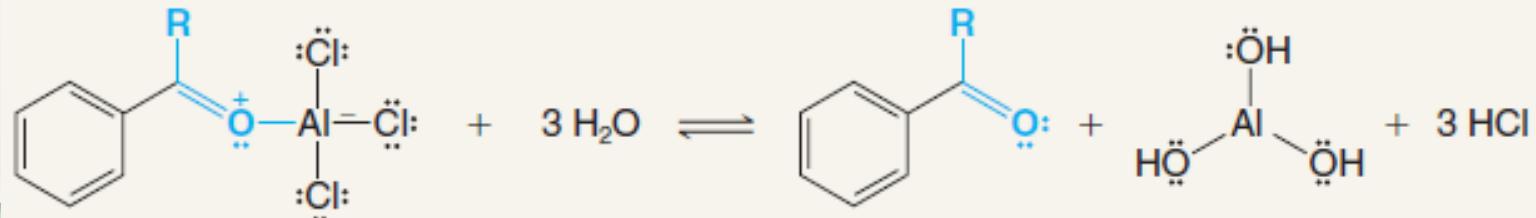
- Etapa 4:



- Etapa 5:



- Etapa 6:



Treating the complex with water liberates the ketone and hydrolyzes the Lewis acid.