

# Semana 22

*Reações Orgânicas - Parte 3*



# Reações de Substituição

*Em uma reação de substituição, um átomo ou um grupo de átomos que está ligado à cadeia carbônica é removido e substituído por outro. Esse tipo de reação é característico de compostos saturados, como os alcanos e os haletos de alquila, e dos compostos benzênicos.*

*Pode-se dizer que as reações de substituição ocorrem com compostos pouco reativos, ou seja, muito estáveis. Portanto, em condições de elevada temperatura, na presença de luz e com catalisador.*

# ○ Halogenação

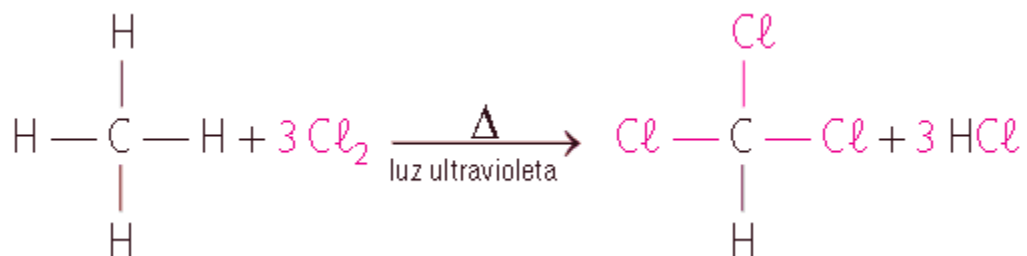
*Nas reações de halogenação, há a substituição de um ou mais átomos de hidrogênio por um ou mais átomos de halogênio.*

- *Nos alcanos:*

*Os halogênios provocam nos alcanos reações de substituição, geralmente com a formação de um composto mono-halogenado. Isso é possível em função da baixa reatividade dos alcanos e pelo fato de essas reações ocorrerem em altas temperaturas e na presença de luz - frequentemente, ultravioleta. O cloro ( $Cl_2$ ) e o bromo ( $Br_2$ ) são os halogênios mais estáveis para esse tipo de reação. O flúor ( $F_2$ ), se utilizado, resulta em uma reação explosiva e de difícil controle, já o iodo ( $I_2$ ) promove uma reação extremamente lenta.*



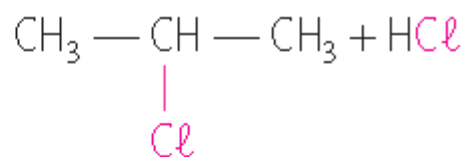
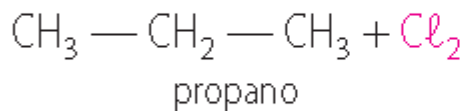
*O excesso de halogênio possibilita a substituição de mais de um átomo de hidrogênio no composto, resultando em derivados di-halogenados, tri-halogenados e tetra-halogenados.*



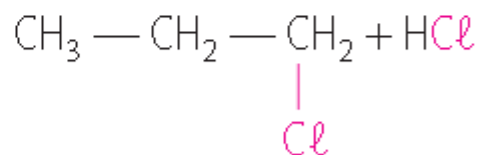
*Para alcanos de cadeias maiores, vários átomos de hidrogênio podem ser substituídos. Nesse caso, a reatividade depende da posição do carbono em que o hidrogênio será substituído.*

Considerando que a energia de ligação  $C - H$  é menor em carbonos terciários que em secundários e primários, a substituição é favorecida na seguinte ordem:

carbono terciário > carbono secundário > carbono primário



2-cloropropano  
(produto majoritário)



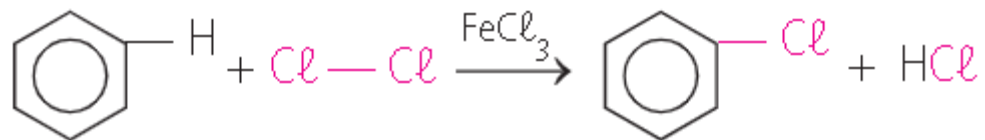
1-cloropropano  
(produto minoritário)

Assim, pode-se dizer que, nas reações de substituição, o hidrogênio mais facilmente substituído é aquele presente no carbono menos hidrogenado.

- Nos compostos benzênicos:

Em consequência da ressonância que ocorre no núcleo benzênico, esses compostos apresentam alta estabilidade e, nas reações, comportam-se de forma similar aos alcanos, ou seja, há a substituição de um dos hidrogênios ligados ao anel benzênico por um novo átomo ou grupo de átomos.

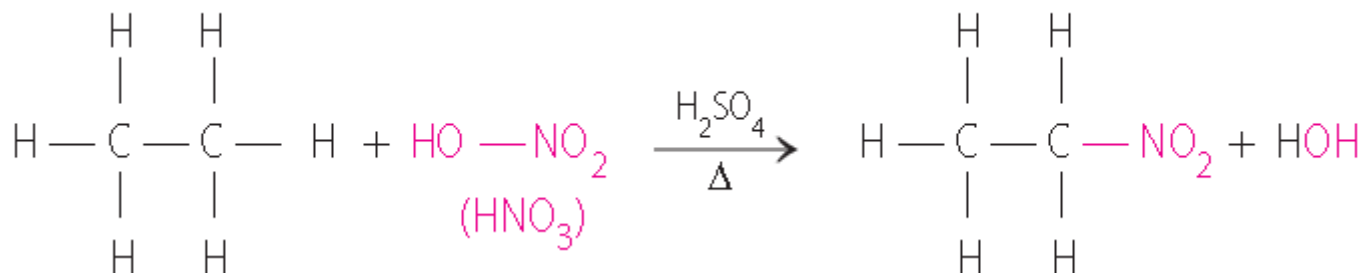
A grande estabilidade do núcleo faz com que essas reações necessitem de condições especiais, como a presença de um catalisador adequado, para que possam ocorrer.



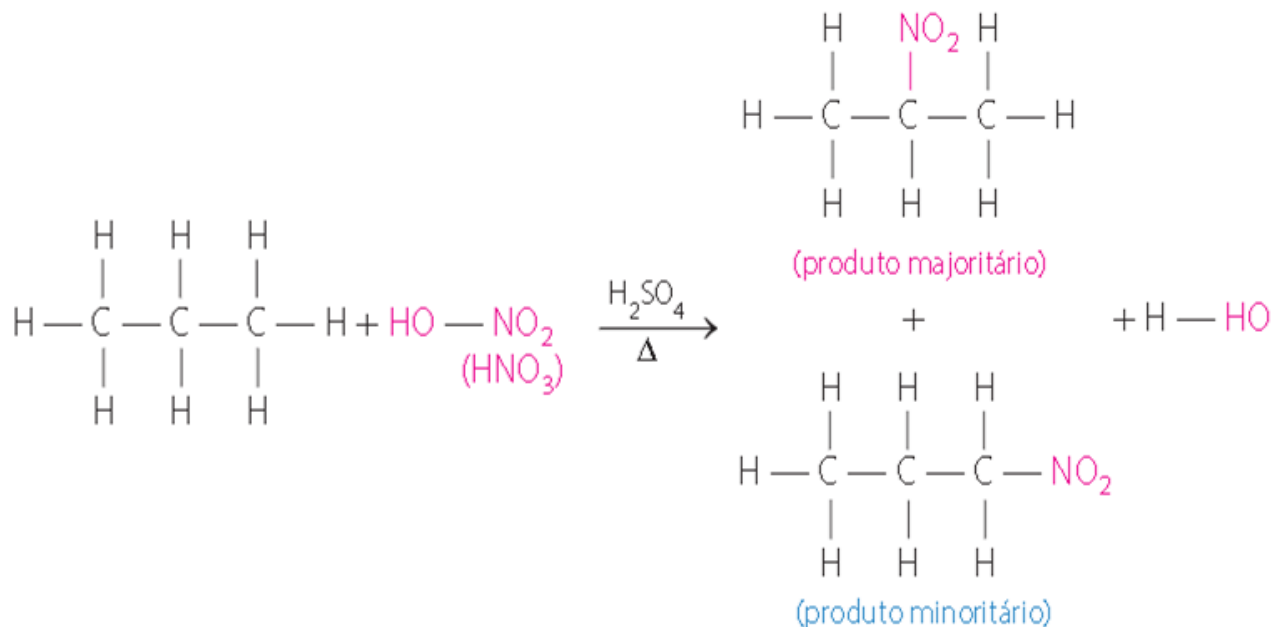
## Nitração

Consiste na substituição de um ou mais átomos de hidrogênio por um ou mais grupos nitro ( $-\text{NO}_2$ ). Por isso, para esse processo, utiliza-se ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado a quente e catalisador ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

- Nos alcanos: Há formação de nitroalcanos e água.

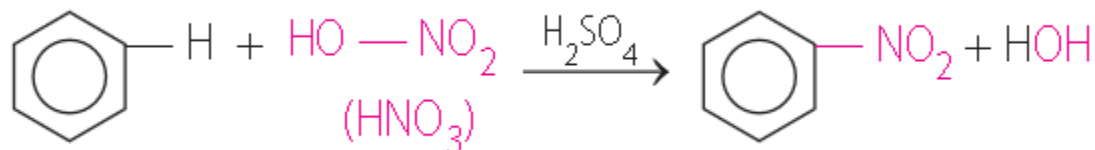


Da mesma forma que acontece na mono-halogenação, caso a mononitração seja feita com alcanos contendo mais de dois átomos de carbono, obtêm-se uma mistura de compostos.



- Nos compostos benzênicos:

Nesses compostos, ocorre a substituição de um ou mais hidrogênios do anel benzênico por um ou mais grupos nitro ( $-\text{NO}_2$ ), com a formação de nitrocompostos aromáticos. Observe a seguir a reação de nitração do benzeno.

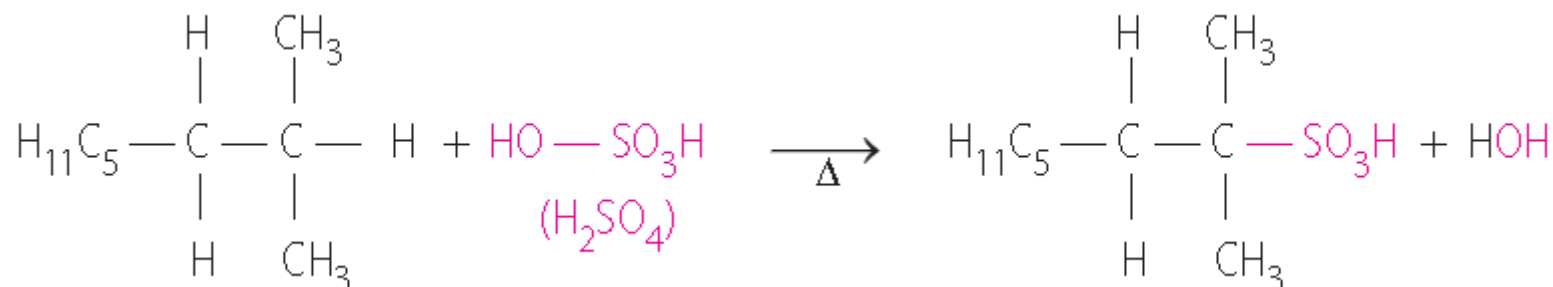


## ○ Sulfonação

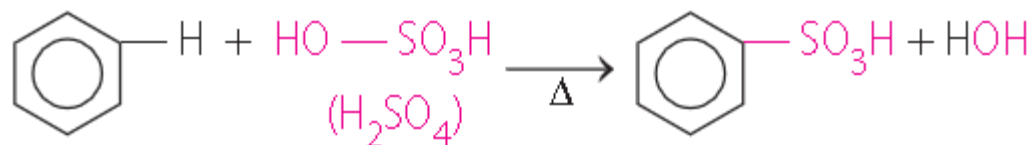
Corresponde à substituição de um ou mais átomos de hidrogênio por um ou mais grupos sulfônicos ( $-SO_3H$ ). Por isso, para esse processo, utiliza-se ácido sulfúrico a quente.

- Nos alcanos:

Consiste, normalmente, na substituição de um átomo de hidrogênio em um alcano com mais de seis átomos de carbono.



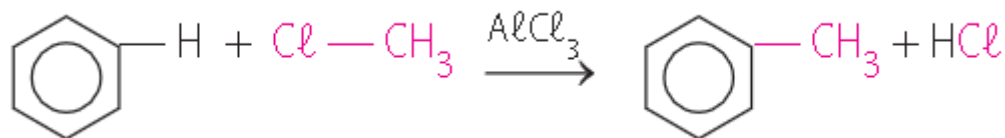
- Nos compostos benzênicos:





## ○ Alquilação

Esse tipo de reação de substituição ocorre nos compostos benzênicos e se baseia na substituição de um átomo de hidrogênio do anel benzênico pelo grupo alquila, proveniente de um haleto orgânico.



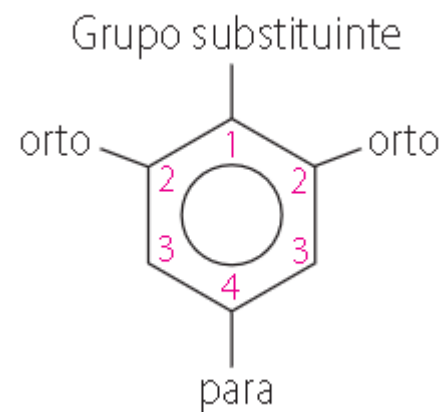
## Caso especial de substituição: em derivados do anel benzênico

Todas as reações de substituição que envolvem o anel benzênico também podem ocorrer com seus derivados. No entanto, a presença de um substituinte ligado diretamente ao núcleo altera sua reatividade e determina a orientação (posição) dos grupos que vão substituir os átomos de hidrogênio do anel.

Dependendo do grupo substituinte, há duas formas de orientação:

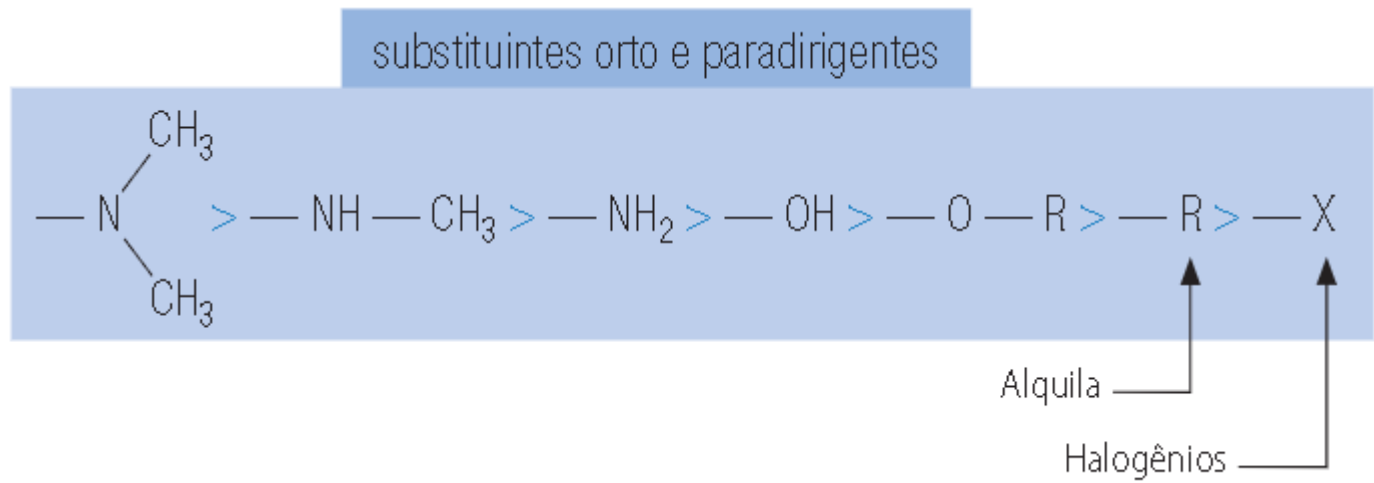
- orto e para (posições 2 e 4)

Ocorre quando os grupos substituintes orientam as substituições nas **posições 2 e 4** do anel benzênico, conhecidas como posições **orto** e **para** respectivamente.



No geral, esses grupos são denominados **ativantes**, pois tornam o anel mais reativo. A entrada do primeiro substituinte facilita a entrada de um segundo grupo. Não é o caso dos halogênios, que, apesar de serem orientadores orto- para, são grupos **desativantes**, ou seja, dificultam a entrada de um segundo substituinte.

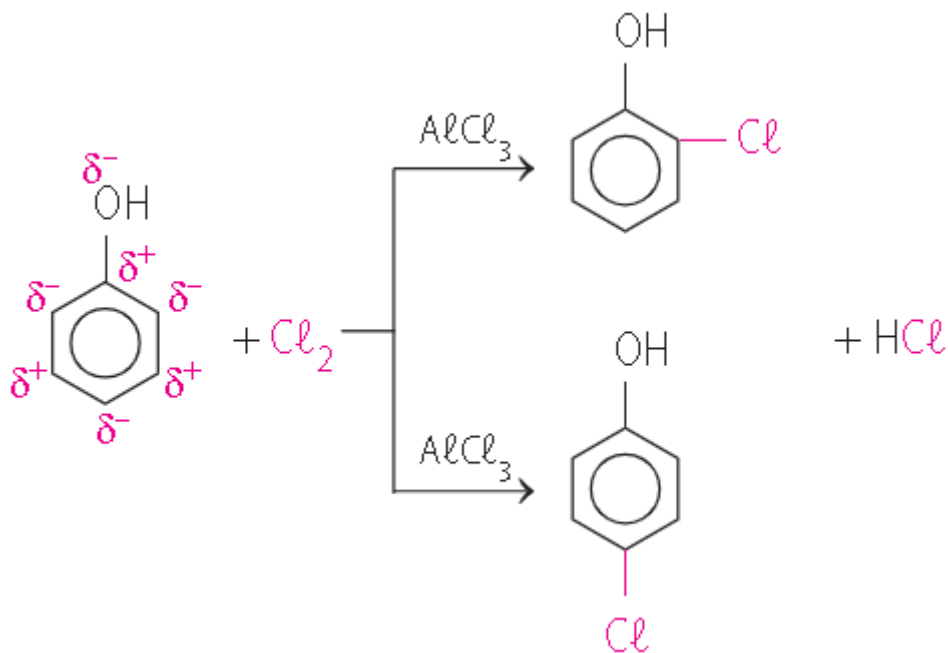
Os grupos substituintes orto e paradirigentes mais comuns, em ordem decrescente de força, são:



Esses grupos, em geral, apresentam o átomo mais eletronegativo ligado diretamente ao anel benzênico. Consequentemente, esse substituinte polariza as ligações de forma alternada, em que, por indução, alguns átomos de carbono do anel adquirem carga parcial positiva ( $\delta^+$ ), e outros, negativa ( $\delta^-$ ).

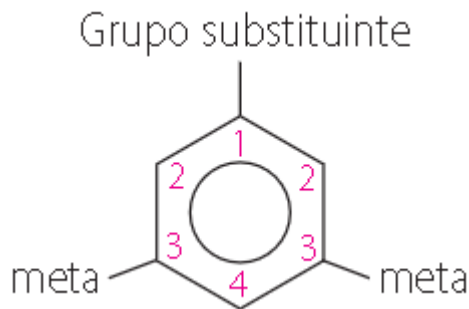
Sendo assim, a substituição de um segundo grupo ocorre nas posições em que os átomos de carbono do anel benzênico estão carregados negativamente.

**Ex.:** monocloração do fenol.



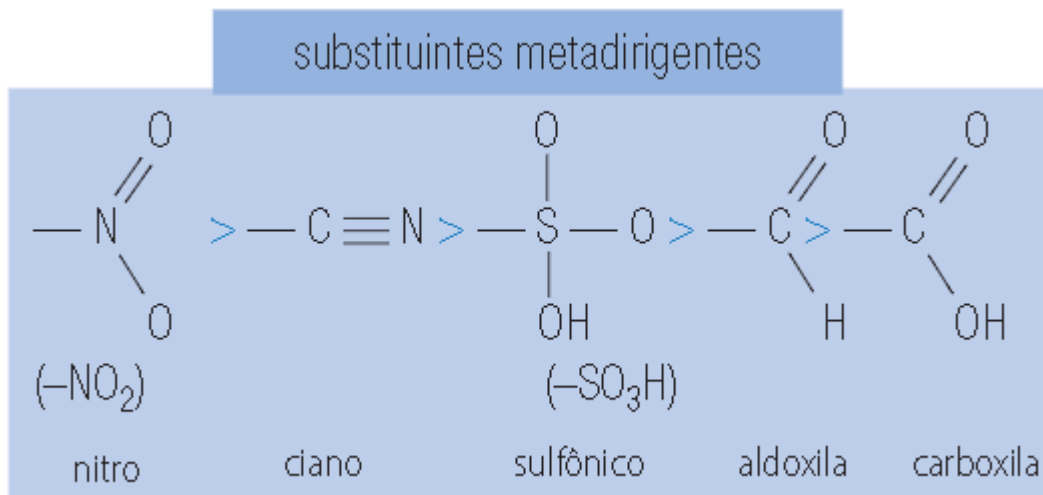
- *meta* (posição 3)

Ocorre quando os grupos substituintes orientam as substituições para a **posição 3** do anel benzênico, conhecida como **posição meta**.



No geral, são denominados *grupos desativantes*, pois o primeiro substituinte dificulta a entrada do segundo grupo.

Os grupos substituintes *metadirigentes* mais comuns, em ordem decrescente de força, são:



Esses grupos, em geral, não apresentam o átomo mais eletronegativo ligado diretamente ao anel benzênico.

**Ex.:** monocloração do nitrobenzeno.

