

Prof. Marcus Ennes

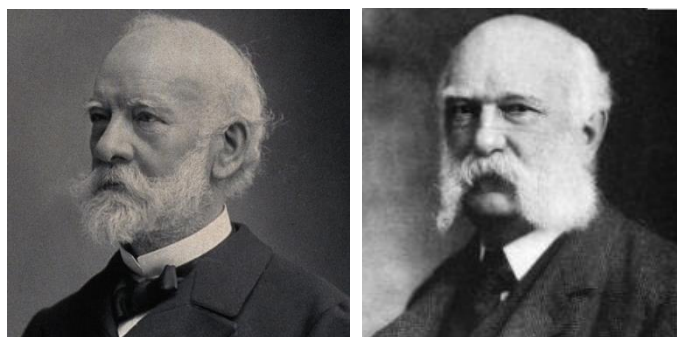
Prof. Felipe Garcia

Química Orgânica

UNIDADE 68: Reações orgânicas – Substituição

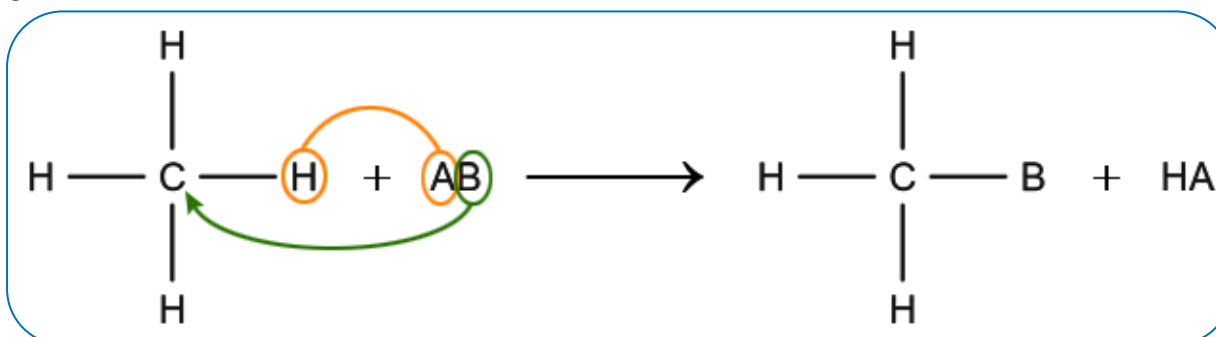
Um dos ramos mais importantes para o desenvolvimento de fármacos é a síntese orgânica. Dentre deste ramo temos os quatro tipos de reação que podem ocorrer, adição, eliminação, substituição e oxirredução. Nas reações de adição temos dois reagentes formando um produto, já as reações de eliminação temos o oposto, as reações de substituição farão uma troca de ligante, e nas reações de oxirredução ocorre variação no número de oxidação de um ou mais elementos.

Dentro das reações de substituição destacam-se a acilação e alquilação de Friedel-Crafts, desenvolvidas em 1877 pelo químico e mineralogista francês Charles Friedel (1832 – 1899) junto do químico estadunidense James Mason Crafts (1839 – 1917). Sua utilidade vasta se dá pelo fato de que estas reações são capazes de formar ligações C-C, o que permite dar continuidade a uma cadeia orgânica.



Reações de substituição

Reação característica de alcanos, ciclanos com anéis estáveis, aromáticos e haletos orgânicos. Ocorre a saída de um ligante na molécula, que irá chamar-se grupo de saída, e a entrada de um novo ligante.



Substituição em alcanos

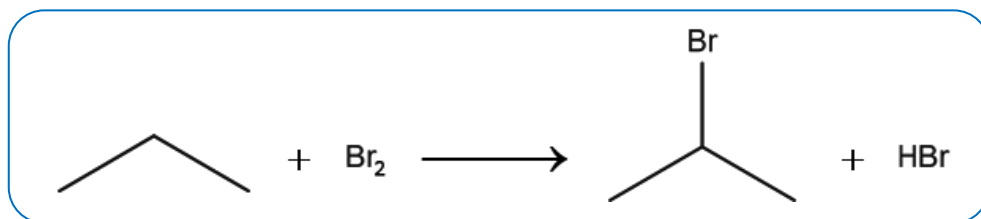
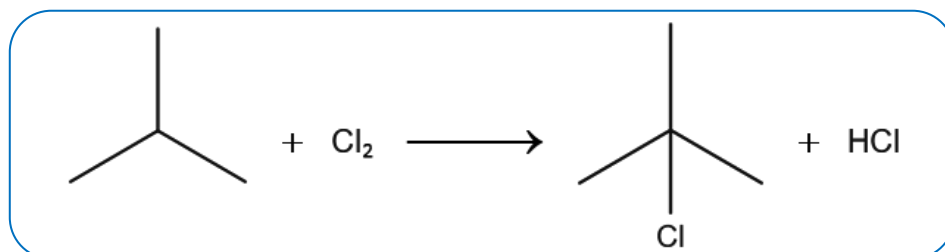
Devido à baixa reatividade dos alcanos, os mesmos só farão este tipo de reação em condições energéticas. Teremos dentre as reações de substituição em alcanos a halogenação, a nitração e a sulfonação.

Halogenação

Substituição de um ou mais átomos de hidrogênio por um halogênio (Cl, F, Br, I). As reações com o flúor são muito violentas e com o iodo quase não ocorrem. Em alcanos de cadeias grandes, vários átomos de hidrogênio podem ser substituídos, mas sua reatividade vai depender do átomo de carbono ao qual ele está ligado. A preferência de substituição segue a seguinte ordem:

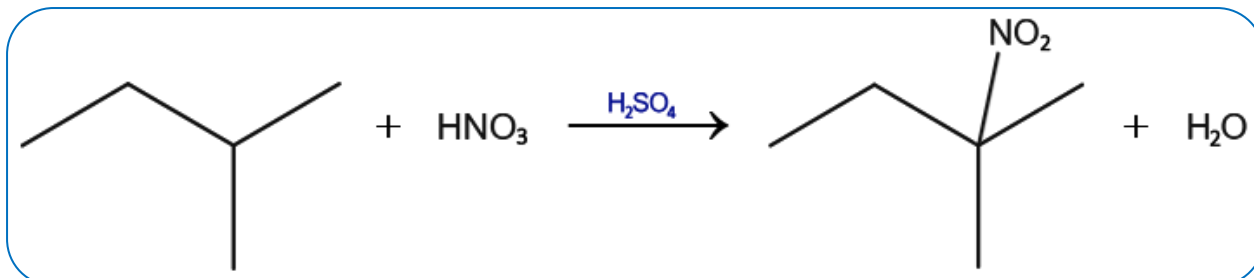
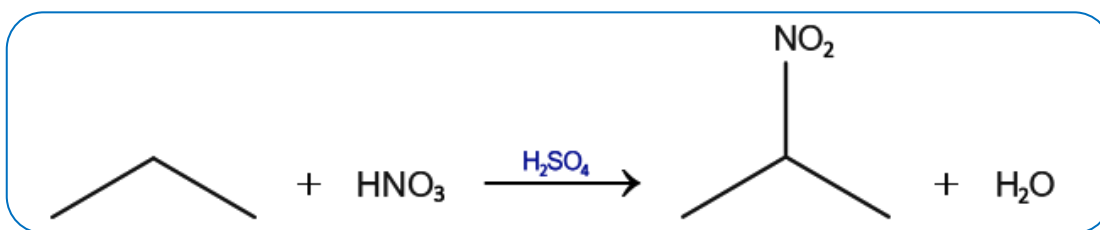
H ligado ao C terciário > H ligado ao C secundário > H ligado ao C primário

Observe alguns exemplos de halogenação em alcanos:



Nitração

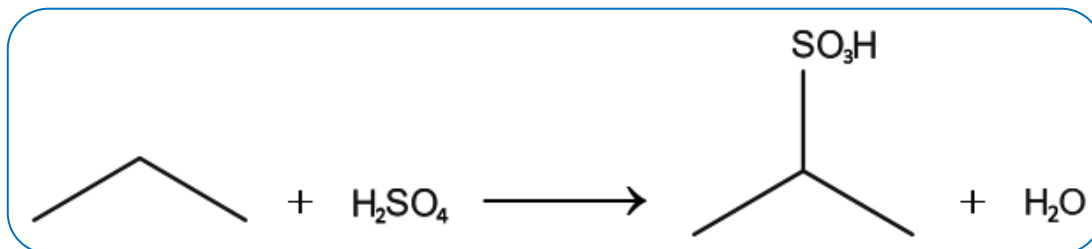
Reação com ácido nítrico (HNO_3), que ocorre em presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4). O ácido nítrico será separado em OH^- e NO_2^+ . Com a entrada do novo ligante ($-\text{NO}_2$), haverá a formação de um nitrocomposto. Observe os exemplos a seguir:



Note que o ligante $-H$ sai na forma de H^+ e junta-se a espécie OH^- , o que resulta na formação de água como subproduto.

Sulfonação

Reação com ácido sulfúrico. O ácido sulfúrico será separado em OH^- e HSO_3^+ . Com a entrada do novo ligante ($-SO_3H$), haverá formação de um ácido sulfônico.

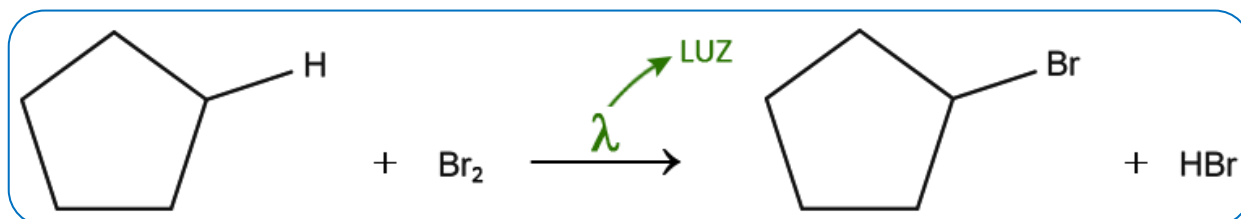


Similar à nitração, o ligante $-H$ sai na forma de H^+ e junta-se a espécie OH^- , o que resulta na formação de água como subproduto.

Substituição em ciclanos

Halogenação

Ocorre nos anéis de cinco ou mais carbonos.

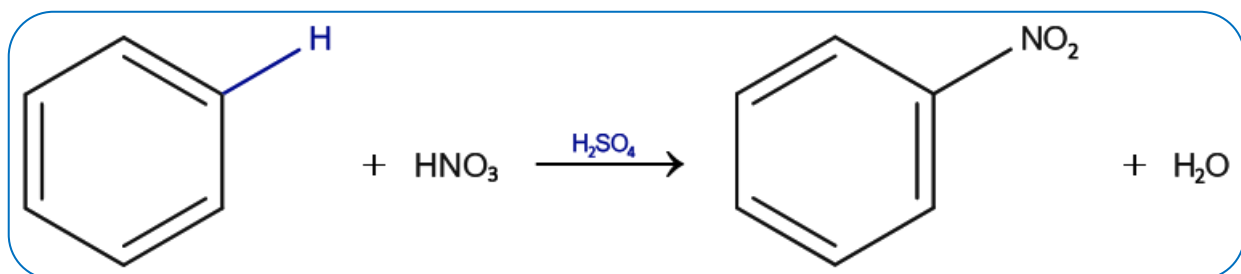


Da mesma forma que a halogenação em alcanos, sempre haverá formação de um hidrácido como subproduto.

Substituição em aromáticos

Nitração

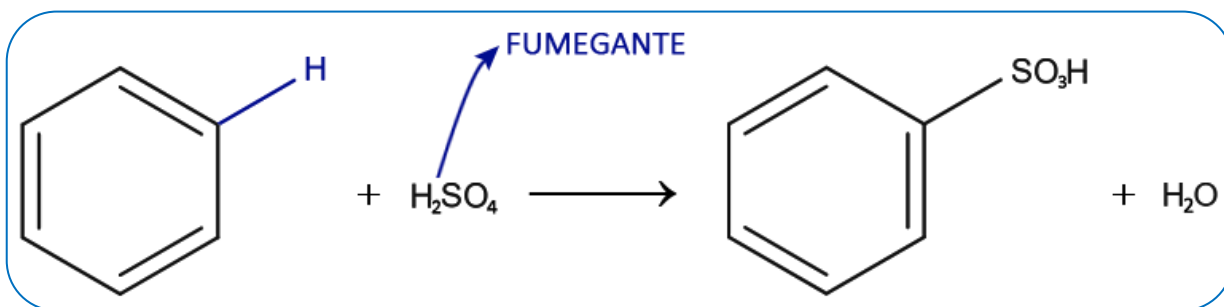
Similar a nitração com alcanos, a reação se dá com ácido nítrico (HNO_3) em presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Da mesma forma o ácido nítrico será separado em OH^- e NO_2^+ . Com a entrada do novo ligante ($-NO_2$), haverá a formação de um nitrocomposto aromático. Observe o exemplo da nitração do benzeno:



Novamente, o ligante $-H$ sai na forma de H^+ , e em seguida junta-se a espécie OH^- , o que resulta na formação de água como subproduto.

Sulfonação

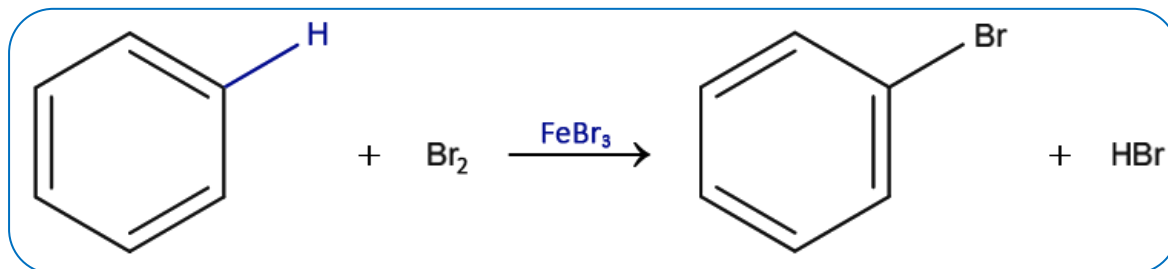
Similar a sulfonação de alcanos, a reação ocorre com o ácido sulfúrico (H_2SO_4). O ácido sulfúrico será separado em OH^- e HSO_3^+ . Com a entrada do novo ligante ($-SO_3H$), haverá formação de um ácido sulfônico aromático. Temos a seguir a sulfonação do benzeno:



Da mesma forma que a sulfonação em alcanos, o ligante $-H$ sai na forma de H^+ e junta-se a espécie OH^- , o que resulta na formação de água como subproduto.

Halogenação

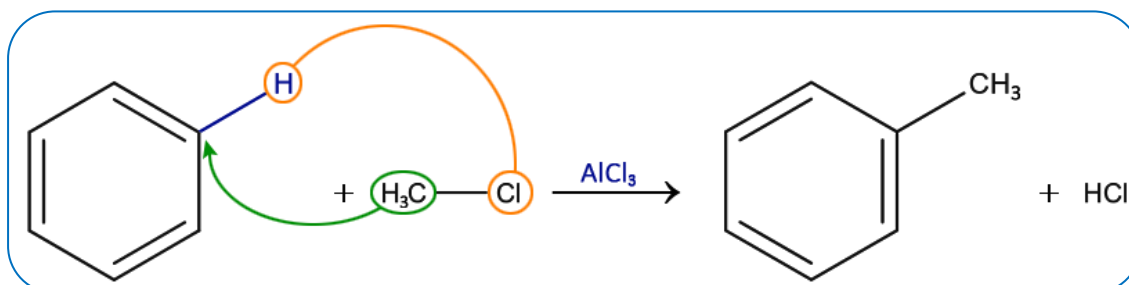
Substituição de um ou mais átomos de hidrogênio por átomos halogênio. Ocorre com a presença de catalisadores como $FeCl_3$ e $AlCl_3$. A seguir temos a bromação do benzeno:



Novamente, com a saída do grupo que foi substituído forma-se um hidrácido.

Alquilação de Friedel-Crafts

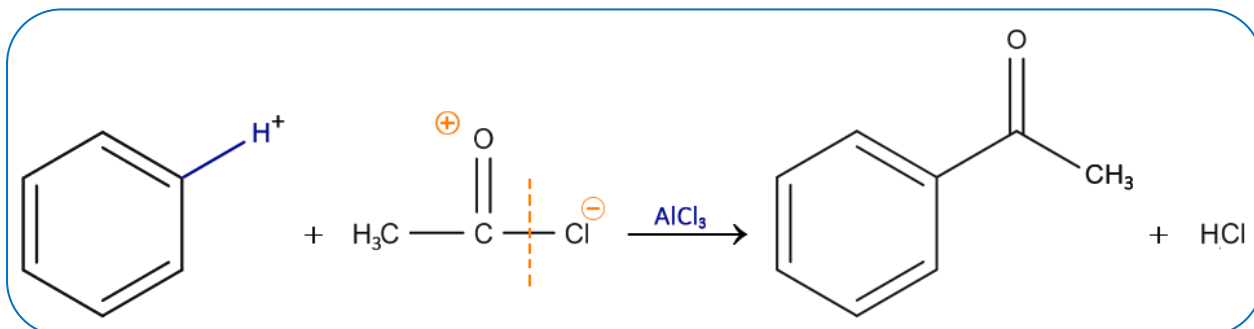
Um radical alquila substitui um hidrogênio do anel aromático. Também ocorre na presença de catalisadores como $FeCl_3$ e $AlCl_3$. Observe que o radical alquila é derivado de um haleto orgânico, do qual restará o átomo halogênio:



Assim como a halogenação, o átomo de hidrogênio que é substituído no anel aromático junta-se ao halogênio restante (nesse caso do haleto orgânico), e forma um hidrácido.

Acilação de Friedel-Crafts

Um radical acila substitui um hidrogênio do anel aromático. Assim como na alquilação, restará ao final o halogênio, que irá juntar-se ao hidrogênio que foi substituído no anel.

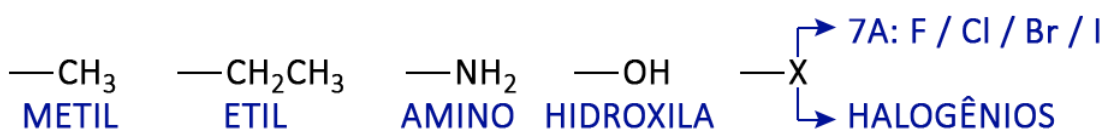


Grupos orientadores no anel benzênico

De acordo com os grupamentos ligados ao anel aromático, as reações de substituição ocorrerão segundo uma orientação, que indicará em qual posição do anel a substituição se dará preferencialmente.

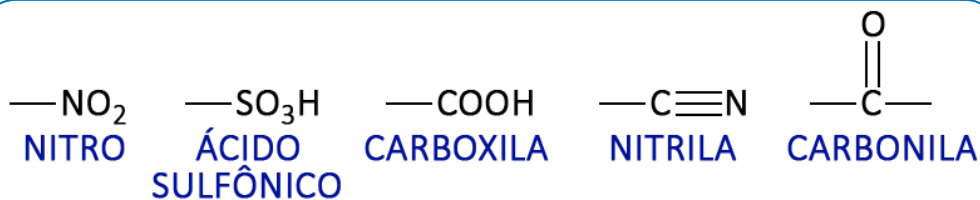
Grupos orto-para dirigentes

Geralmente grupos saturados, isto é, que contenham apenas ligações sigma (σ). São exemplos comuns:

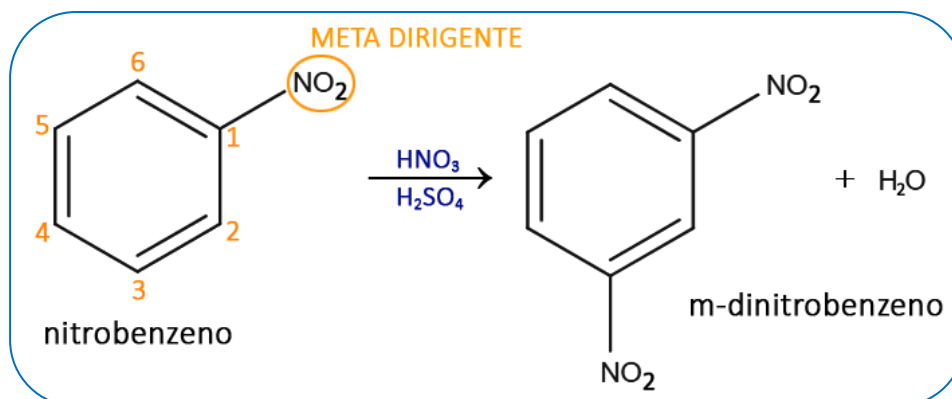


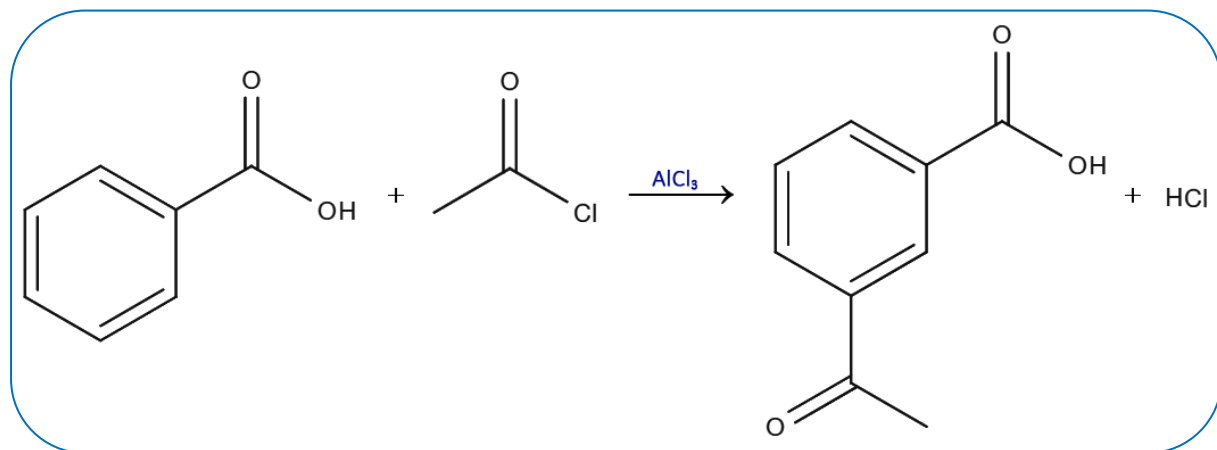
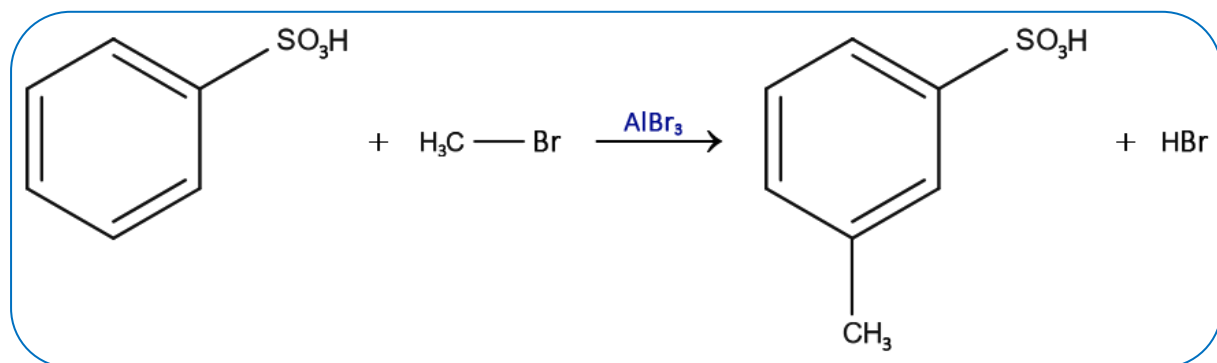
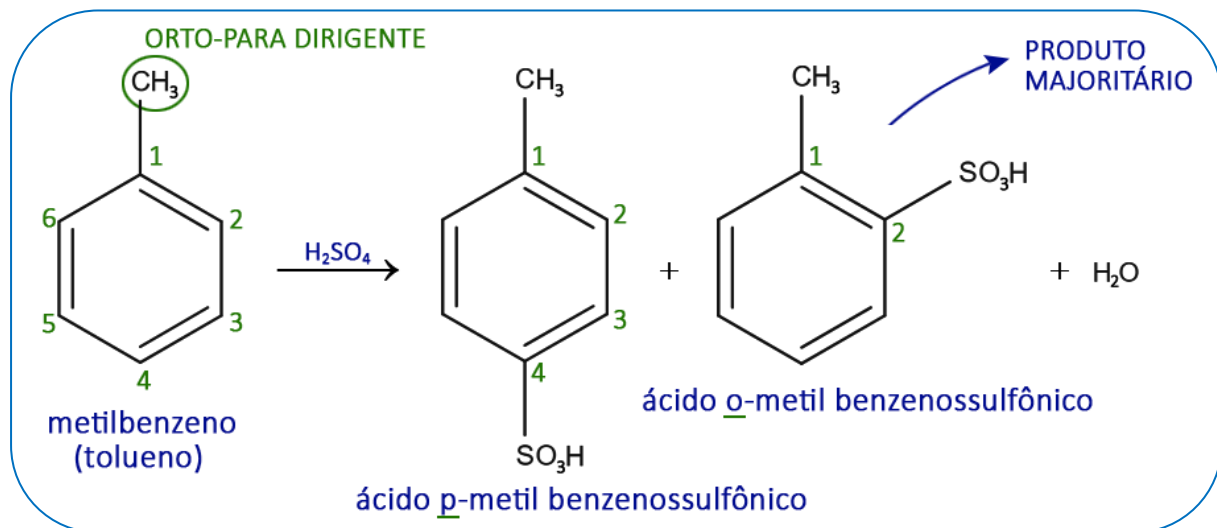
Grupos meta dirigentes

Geralmente grupos que possuem pelo menos uma ligação pi (π). Temos alguns exemplos:

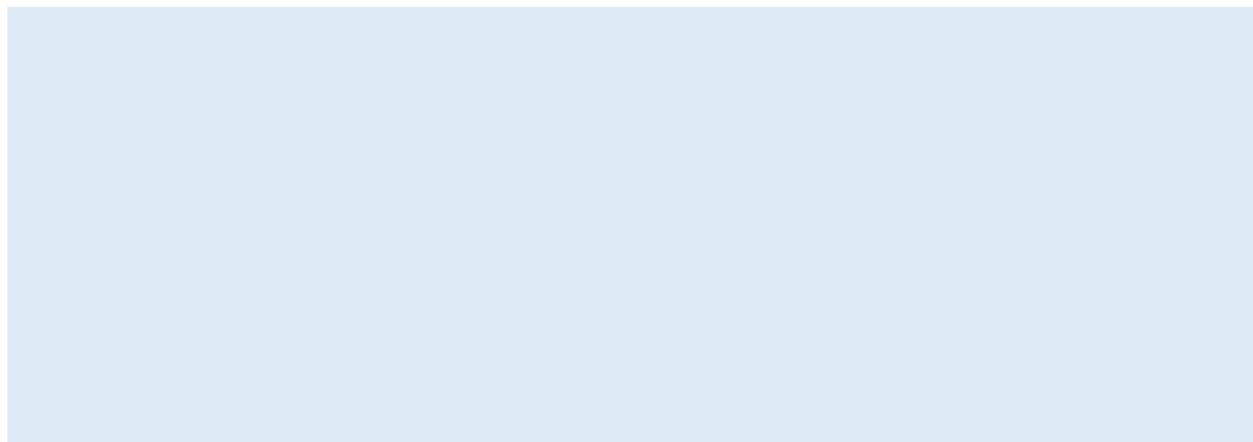


Veja alguns exemplos de reação em um anel substituído:



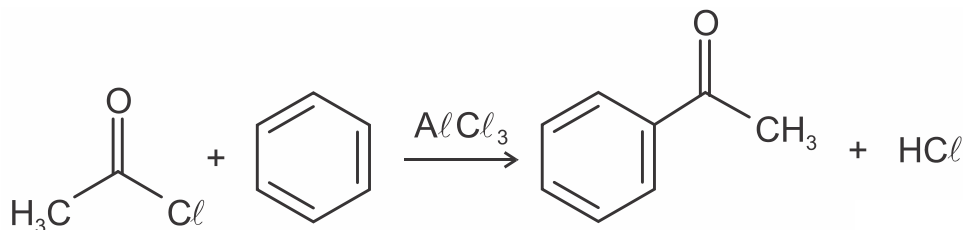


NOTAS:





1) Observe a equação química a seguir:

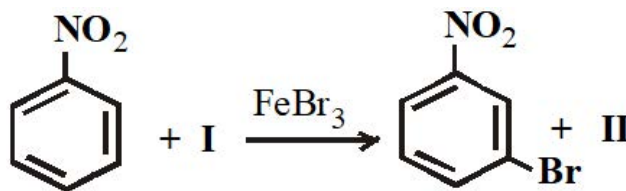


O processo representado é, incluindo uma etapa posterior de tratamento aquoso, usual para a obtenção de cetonas aromáticas.

Assinale a alternativa que apresenta a classificação CORRETA da reação.

- a) Adição, chamada de alquilação de Friedel-Crafts.
- b) Adição, chamada de reação de Diels-Alder.
- c) Substituição, chamada de acilação de Friedel-Crafts.
- d) Eliminação, chamada de acilação de Friedel-Crafts.
- e) Substituição, chamada de reação de Diels-Alder.

2) Substâncias que apresentam anéis benzênicos em suas estruturas podem sofrer reações de substituição eletrofílica, conforme o exemplo abaixo, onde o FeBr_3 atua como catalisador:



Dentre as opções abaixo, assinale aquela que corresponde aos compostos I e II:

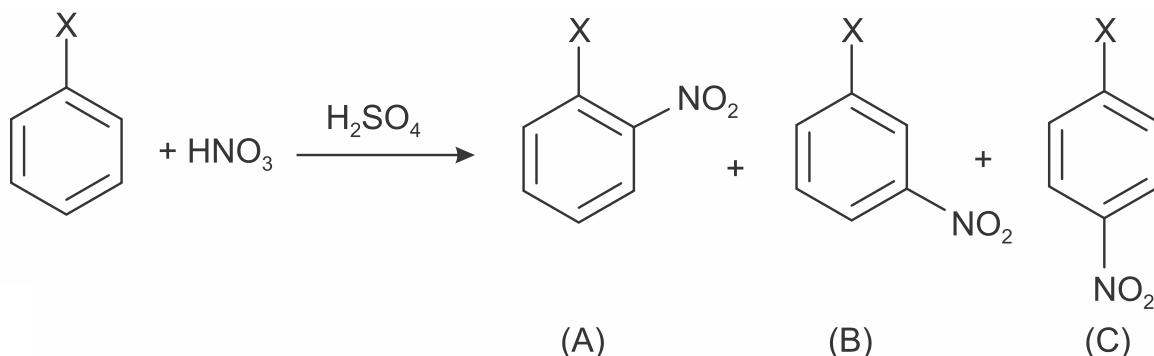
- a) I = Br_2 e II = FeBr_3
- b) I = NaBr e II = NaH
- c) I = HBr e II = H_2
- d) I = HBr e II = H^+
- e) I = Br_2 e II = HBr

3) Leia o texto a seguir e resolva a questão:

“Quando se efetuam duas substituições em um anel aromático, verifica-se experimentalmente que a posição da segunda substituição no anel depende da estrutura do primeiro grupo substituinte, ou seja, o primeiro ligante do anel determinará a posição preferencial para a outra substituição. Esse fenômeno recebe o nome de dirigência e existem somente dois tipos de dirigentes: orto-para dirigentes e meta dirigentes.”

Fonte: USBERCO, João e SALVADOR, Edgard. *Química*. 14ª ed. Reform - São Paulo: Editora Saraiva, 2009. v. 3: Química Orgânica. p. 318.

Considere a mononitração de um composto hipotético de fórmula C_6H_5X , em presença de ácido sulfúrico como catalisador. Esta mononitração pode gerar como produtos os compostos A, B e C, cuja reação é representada abaixo:



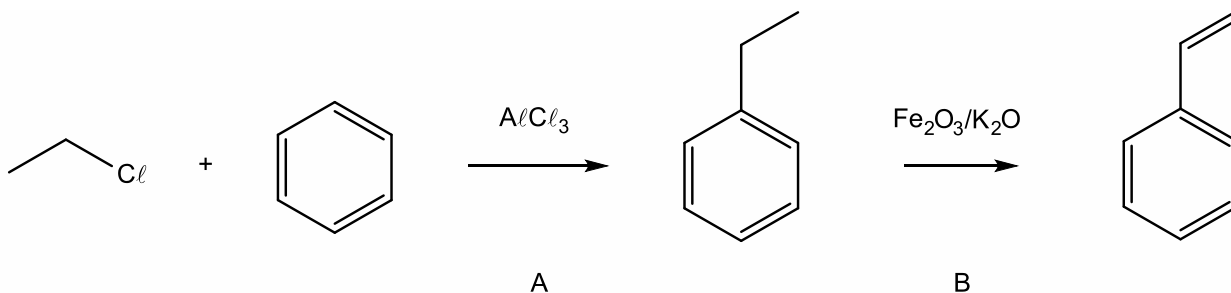
Acerca dessa reação e de seus compostos, são feitas as seguintes afirmativas:

- Trata-se de uma reação de condensação.
- Caso X seja um haleto, os compostos A e C serão os produtos preferencialmente formados na reação.
- Caso X seja o grupo metila ($-CH_3$), o composto B será o produto preferencialmente formado na reação.
- Caso X seja o grupo nitro ($-NO_2$), o composto B será o produto preferencialmente formado na reação.
- Os compostos A, B e C são isômeros de função.

Das afirmativas feitas, estão corretas apenas

- I, II e III.
- I, III e V.
- II, IV e V.
- II e IV.
- III e IV.

4) O estireno, composto utilizado para a produção de poli(estireno), pode ser sintetizado industrialmente através da rota sintética apresentada abaixo.



Considere as afirmações abaixo, sobre essa rota sintética.

- A reação A é uma reação de substituição no anel aromático.
- A reação B é uma reação de hidrogenação com catálise heterogênea.
- O composto $AlCl_3$ é um ácido de Lewis.

Quais estão corretas?

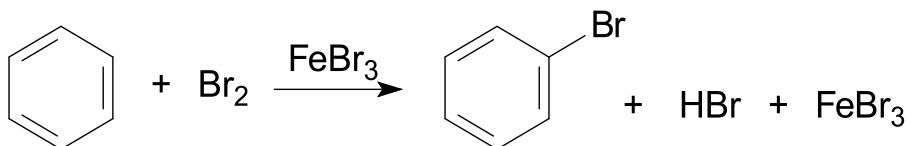
- a) Apenas I.
- b) Apenas II.
- c) Apenas I e III.
- d) Apenas II e III.
- e) I, II e III.

5) O benzeno sofre acilação de Friedel-Crafts, com AlCl_3 a 80°C , produzindo a fenil metil cetona com rendimento acima de 80%. Para que esta reação ocorra, é necessária a presença de um outro reagente.

Dois exemplos possíveis deste outro reagente são:

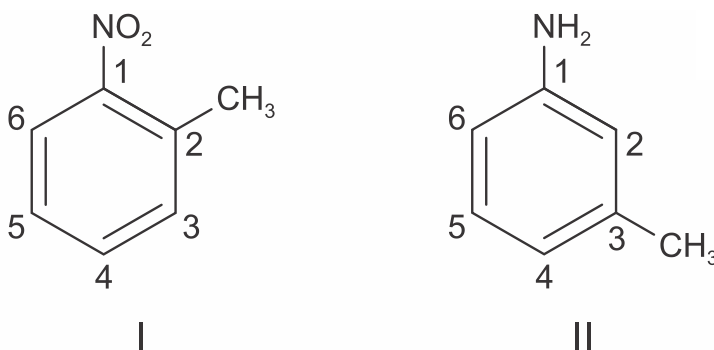
- a) cloreto de etanoíla e etanoato de etanoíla.
- b) propanona e ácido etanoico.
- c) brometo de etanoíla e metanal.
- d) brometo de propanoíla e etanoato de etila.
- e) etanol e etanal.

6) Observe a representação da reação de halogenação do benzeno e marque a opção que indica o tipo de reação que o benzeno sofreu.



- a) Adição.
- b) Substituição.
- c) Eliminação.
- d) Rearranjo.
- e) Isomeria.

7) Considere as duas moléculas abaixo:



Ambas sofrerão nitração nos anéis aromáticos via substituição eletrofílica. Dentre as opções a seguir, a única que indica posições passíveis de substituição nas moléculas **I** e **II**, respectivamente, é:

- a) 4 e 4
- b) 6 e 6
- c) 5 e 2
- d) 3 e 5
- e) 4 e 6

8) Reações de substituição radicalar são muito importantes na prática e podem ser usadas para sintetizar haloalcanos a partir de alcanos, por meio da substituição de hidrogênios por halogênios. O alcano que, por monocloração, forma apenas um haloalcano é o

- a) propano.
- b) ciclobutano.
- c) 2-metilpropano.
- d) 2,3-dimetilbutano.
- e) 1-metilciclopropano.

9) As reações de cloração (halogenação) dos alcanos ocorrem na presença de gás cloro (Cl_2), sob condições ideais, e geralmente dão origem a diversos produtos contendo átomos de cloro. Por exemplo, no caso da cloração do metilbutano (C_5H_{12}), é possível obter quatro produtos diferentes. Esse tipo de reação é classificada como

- a) substituição.
- b) adição.
- c) acilação.
- d) combustão.
- e) saponificação.

10) São feitas as afirmações a respeito de reações de substituição de compostos aromáticos.

- I. A reação do metil benzeno com o ácido sulfúrico fumegante é mais rápida comparada à reação do benzeno nas mesmas condições experimentais.
- II. A reação de nitração do metil benzeno produz preferencialmente compostos orto- e para-substituídos.
- III. A nitração do benzeno é mais rápida do que a nitração do nitrobenzeno, a qual requer uma maior concentração de ácido nítrico e uma temperatura maior.
- IV. O único produto resultante da reação de nitração do 1-hidroxi-4-metil-benzeno é o 1-hidroxi-2-nitro-4-metil-benzeno.
- V. A reação de nitração do ácido benzoico produz preferencialmente o composto meta-substituído.

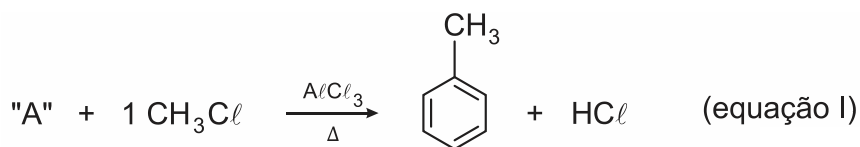
Assinale a opção que contém as afirmações CORRETAS:

- a) Apenas I e II
- b) Apenas II e III
- c) Apenas II e IV
- d) Apenas III, IV e V
- e) Todas

11) Muitas sínteses químicas são baseadas em reações orgânicas que, dependendo dos reagentes e dos catalisadores, podem gerar uma infinidade de produtos. Uma relevante questão em sínteses orgânicas está no fato de que, quando se efetuam substituições em anéis aromáticos que já contêm um grupo substituinte, verifica-se experimentalmente que a posição do segundo grupo substituinte depende da estrutura do primeiro grupo, ou seja, o primeiro ligante do anel determinará a posição preferencial do segundo grupo substituinte. Esse fenômeno denominado dirigência ocasionará a formação preferencial de alguns compostos, com relação a outros isômeros. Usa-se comumente as nomenclaturas orto (posições 1 e 2 dos grupos substituintes no anel aromático), meta (posições 1 e 3) e para (posições 1 e 4) em compostos aromáticos para a indicação das posições dos grupos substituintes no anel aromático.

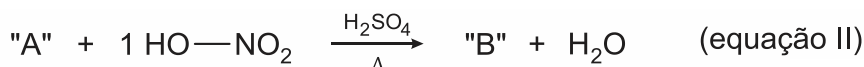
A reação expressa na equação I demonstra a síntese orgânica alquilação de compostos aromáticos,

denominada de alquilação de Friedel-Crafts.

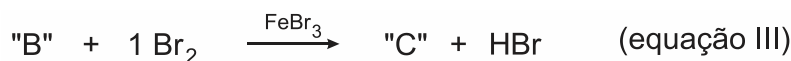


Na alquilação aromática, ocorre a ligação de grupos alquil (estrutura carbônica como os grupos $-\text{CH}_3$) à estrutura de anéis aromáticos, pela substituição de um hidrogênio do anel. O catalisador mais comum nesse processo é o cloreto de alumínio (AlCl_3).

A reação expressa na equação II é a mononitração de aromáticos e demonstra uma nitração, em que apenas um grupo nitro é adicionado à estrutura orgânica, pela substituição de um hidrogênio do anel. Usa o reagente ácido nítrico (HNO_3) e o catalisador ácido sulfúrico (H_2SO_4).



A reação expressa na equação III é a de haletos orgânicos com compostos aromáticos monossustituídos e mostra outro processo químico denominado halogenação, no qual um átomo de halogênio é adicionado à estrutura orgânica, pela substituição de um hidrogênio do anel. Esse processo pode ser catalisado pelo FeBr_3 .



A alternativa que apresenta respectivamente o nome (aceito pela IUPAC) correto das substâncias "A", "B" e o composto "C", é

- a) tolueno, ortonitrobenzeno e orto-bromonitrotolueno.
- b) benzeno, (mono)nitrotolueno e 1,2-dibromobenzeno.
- c) tolueno, (mono)nitrobenzeno e 1,2-dibromonitrobenzeno.
- d) benzeno, (mono)nitrobenzeno e meta-bromonitrobenzeno.
- e) benzeno, (mono)nitrobenzeno e para-bromonitrotolueno.

12) O texto, a seguir, destaca o problema com o banheiro em uma das naves espaciais da SpaceX:

[...]

A SpaceX descobriu pela primeira vez um problema com o banheiro de sua nave espacial no mês passado, enquanto inspecionava uma cápsula Crew Dragon diferente da normalmente usada.

A empresa percebeu que um tubo usado para canalizar a urina para um tanque de armazenamento descolou e estava deixando uma poça suja escondida sob o piso da cápsula. Foi uma descoberta que afetou todas as três espaçonaves que a empresa opera.

[...]

(Disponível em: <https://www.cnnbrasil.com.br/tecnologia/com-vazamento-em-banheiro-da-spacex-astronautas-terao-que-usar-roupas-especiais/> Acesso em: 1 nov. 2021. Adaptado.)

Essa situação remonta às experiências vividas durante as primeiras viagens espaciais, uma vez que o primeiro banheiro em naves espaciais só foi instalado na década de 1980.

Esses resíduos humanos são ricos em moléculas orgânicas e, ao longo do tempo, mesmo armazenados fora do corpo humano, continuam passando por transformações químicas.

Considerando os tipos de reações orgânicas, analise os itens que se seguem:

- I. Na reação de adição, há a reação entre duas ou mais moléculas que se unem para formar um só produto. Para isso, ocorre a quebra da ligação pi.
- II. Na reação de substituição, há a substituição de um átomo por outro átomo ou grupo de átomos. Para isso, ocorre a quebra da ligação sigma.
- III. Na reação de eliminação, ocorre a diminuição da quantidade de átomos na molécula do reagente pela quebra de uma ligação sigma e eliminação de parte da molécula.
- IV. Na reação de halogenação (um tipo de reação desubstituição), há formação de ligações sigma entre os átomos de carbono e de um halogênio, em função da eliminação de uma molécula de gás hidrogênio.

Sobre os itens apresentados, assinale a única alternativa correta:

- a) I e II apenas.
- b) I e IV, apenas.
- c) II e III, apenas.
- d) III e IV, apenas.

13) REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO EM ALCANOS

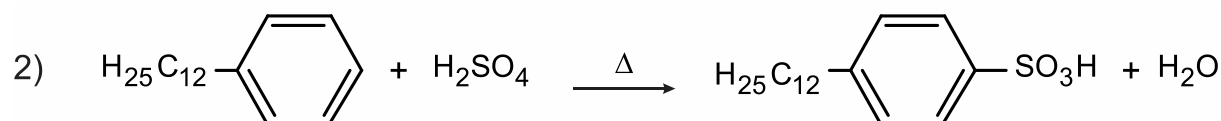
As reações de substituição são características de compostos que apresentam estabilidade elevada, como os compostos saturados e os aromáticos. Nesse tipo de reação, ocorre a troca de um átomo de hidrogênio do composto orgânico por outro átomo ou grupo de átomos.

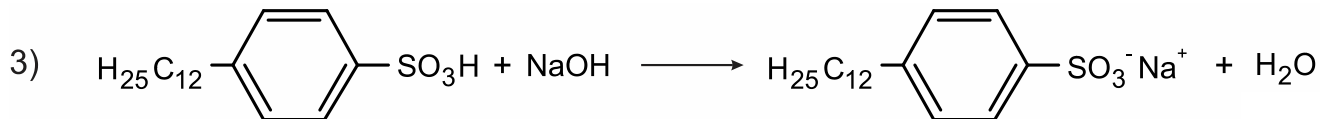
Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica>. Acesso em: 30 jun. 2021.

A partir do texto, considerando-se apenas a monocloração do metilbutano em presença de luz e cloro gasoso e os aspectos estereoquímicos, pode-se afirmar que o número máximo de compostos monoclorados obtidos é igual a

- a) 4.
- b) 3.
- c) 7.
- d) 6.
- e) 5.

14) Os detergentes são substâncias orgânicas sintéticas que possuem como principal característica a capacidade de promover limpeza por meio de sua ação emulsificante, isto é, a capacidade de promover a dissolução de uma substância. Abaixo, estão representadas uma série de equações de reações químicas, envolvidas nas diversas etapas de síntese de um detergente, a partir do benzeno, realizadas em condições ideais de reação.





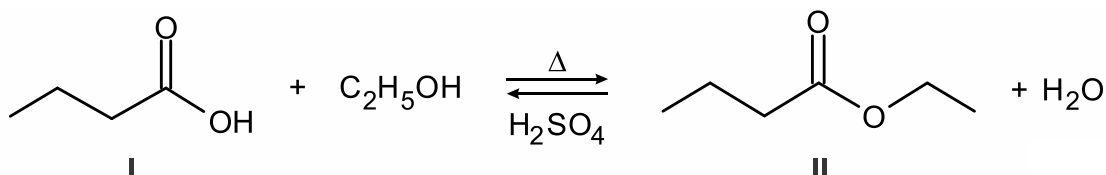
A respeito das equações acima, são feitas as seguintes afirmações:

- A equação 1 representa uma alquilação de Friedel-Crafts.
- A equação 2 é uma reação de substituição, que produz um ácido meta substituído.
- A equação 3 trata-se de uma reação de neutralização com a formação de uma substância orgânica de característica anfipática.

Sendo assim,

- apenas a afirmação I está correta.
- apenas a afirmação II está correta.
- apenas a afirmação III está correta.
- apenas as afirmações I e III estão corretas.
- todas as afirmações estão corretas.

15) Os flavorizantes são produzidos em grande quantidade em substituição às substâncias naturais. Por exemplo, a produção da essência de abacaxi usada em preparados para bolos é obtida através da reação de esterificação realizada com aquecimento intenso e sob refluxo. Atente aos compostos I e II apresentados a seguir:



Os nomes dos compostos orgânicos I e II são respectivamente

- etóxi-etano e butanoato de etila.
- ácido butanoico e butanoato de etila.
- ácido butanoico e pentanoato de etila.
- butanal e hexano-4-ona.
- etóxi-metano e butanoato de metila.

16) A contaminação ambiental tem sido uma fonte de problemas de saúde em diversas comunidades, onde se destacam alguns casos de tumores no fígado e na tireoide, oriundos de contaminações por substâncias usadas na fabricação de pesticidas. É necessário que se tenha muita cautela em relação ao uso indiscriminado de certas substâncias, como benzeno, clorobenzeno e metil-etil-cetona (butanona), que são perigosas para grupos mais vulneráveis tais como mulheres grávidas, crianças e idosos.

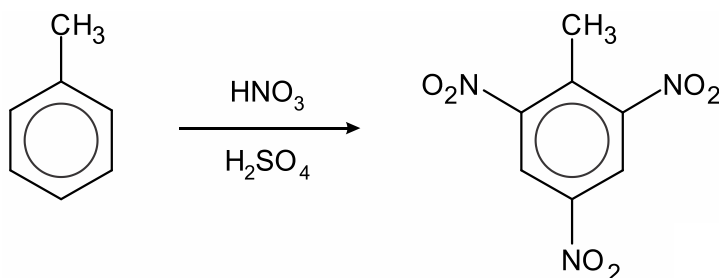
Atente ao que se diz a seguir a respeito do hidrocarboneto e do derivado halogenado (haleto de arila):

- Ambos apresentam cadeias carbônicas aromáticas.
- Partindo-se desse hidrocarboneto, é possível obter-se o haleto de arila através de reação de adição, com auxílio de um catalisador (Ni ou Pt).
- O haleto de arila pode ser produzido a partir desse hidrocarboneto, através de reação de substituição, na presença de um catalisador adequado.

Está correto o que se afirma em

- a) I e II apenas.
- b) I e III apenas.
- c) II e III apenas.
- d) I, II e III.
- e) I apenas.

17) O trinitrotolueno (TNT) é um poderoso explosivo obtido a partir da reação de nitração do tolueno, como esquematizado.



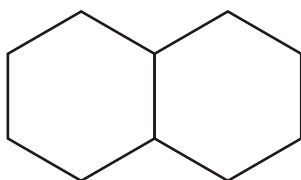
A síntese do TNT é um exemplo de reação de

- a) neutralização.
- b) desidratação.
- c) substituição.
- d) eliminação.
- e) oxidação.

18) A reação de substituição entre o gás cloro e o propano, em presença de luz ultravioleta, resulta como produto principal, o composto:

- a) 1-cloropropeno.
- b) 2-cloropropano.
- c) 1-cloropropano.
- d) 2-cloropropeno.

19) O sistema decalina-naftaleno vem sendo estudado há mais de 20 anos como uma das formas de superar o desafio de armazenar gás em veículos com célula a combustível, numa quantidade que permita viagens longas. Quando a decalina líquida é aquecida, ela se converte quimicamente em naftaleno (C₁₀H₈). O gás produzido borbulha para fora da decalina líquida à medida que ocorre a transformação. Por outro lado, o processo é revertido quando ocorre a exposição do naftaleno a esse mesmo gás, a pressões moderadas.



Decalina

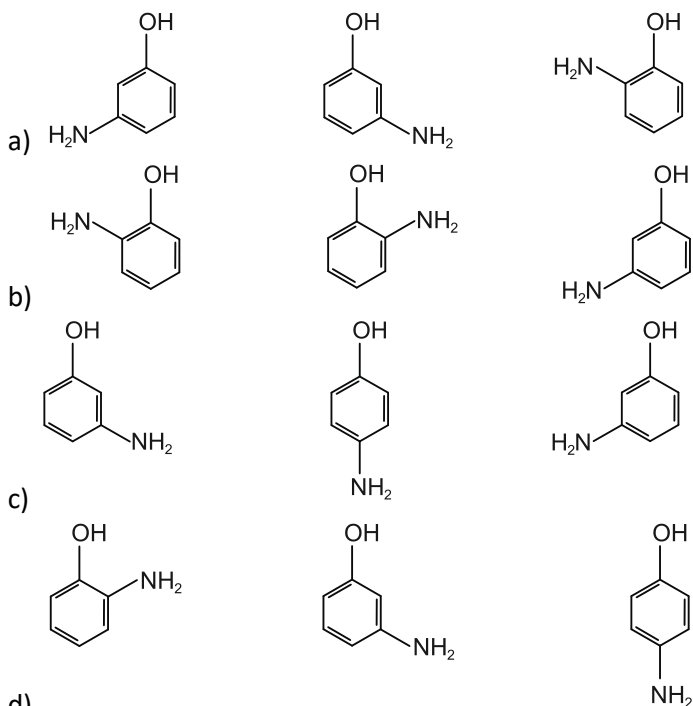
Essa tentativa de desenvolvimento tecnológico se baseia

- a) no isomerismo existente entre o sistema decalina-naftaleno.
- b) no equilíbrio químico entre dois hidrocarbonetos saturados.
- c) na produção de biogás a partir de hidrocarbonetos de origem fóssil.
- d) na reversibilidade de reações de eliminação e de adição de moléculas de hidrogênio.
- e) na formação de metano a partir de reações de substituição entre moléculas de hidrocarbonetos.

20) Aminofenóis são compostos formados pela substituição de um ou mais átomos de hidrogênio ligados aos carbonos do fenol por grupamentos NH_2 .

Com a substituição de apenas um átomo de hidrogênio, são formados três aminofenóis distintos.

As fórmulas estruturais desses compostos estão representadas em:



- d)
- e) nenhuma das alternativas anteriores.



GABARITOS

1) C

2) E

3) D

4) C

5) A

6) B

7) C

8) B

9) A

10) E

11) D

12) A

13) D

14) D

15) B

16) B

17) C

18) B

19) D

20) D