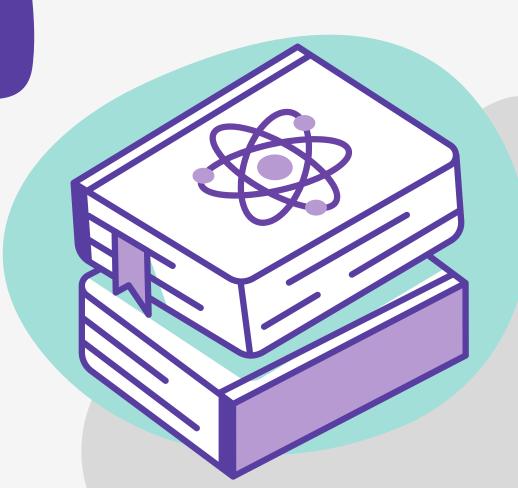
Reações de Substituição em

Compostos Aromáticos

HALOGENAÇÃO de anéis aromáticos

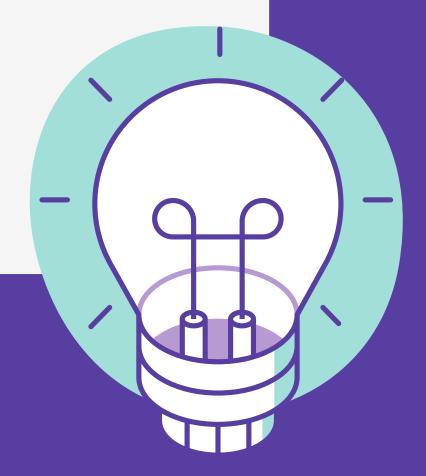


O que são compostos aromáticos?

Compostos aromáticos, também conhecidos como **arenos**, são hidrocarbonetos que possuem um ou mais anéis benzênicos (anéis de seis átomos de carbono com ligações duplas alternadas). Eles são caracterizados por sua **estabilidade química** e propriedades únicas, como odores característicos. Exemplos incluem **benzeno, tolueno e naftaleno.**

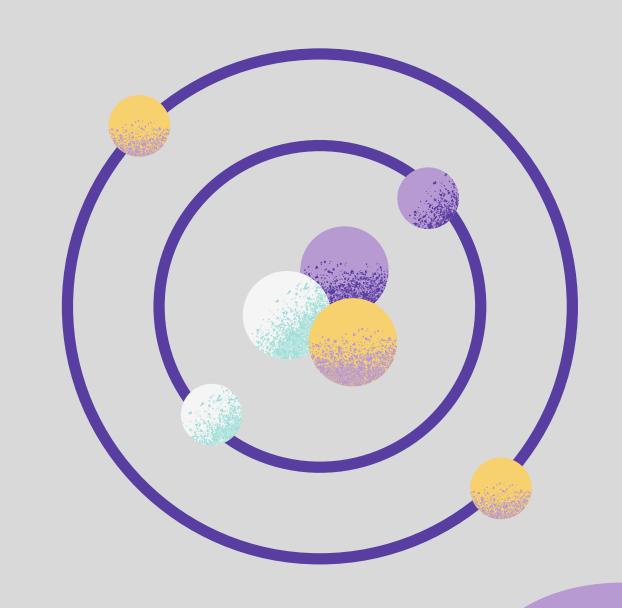
O que é a ressonância eletrônica em compostos aromáticos?

A ressonância eletrônica é a **deslocalização dos elétrons** π (pi) das ligações duplas em um anel aromático, resultando em uma **estrutura híbrida** que é mais estável do que qualquer uma das estruturas individuais. Esse fenômeno é representado por círculos no centro do anel, indicando a distribuição uniforme dos elétrons. Em resumo, é o **deslocamento contínuo dos elétrons** das ligações π de uma molécula, sem alterar a posição dos átomos.



Características dos compostos aromáticos em relação à estabilidade química

Os compostos aromáticos são especialmente estáveis devido à ressonância eletrônica, que distribui os elétrons π de forma uniforme pelo anel, tornando-os menos reativos do que outros hidrocarbonetos insaturados. Essa estabilidade significa que os compostos aromáticos geralmente resistem a reações de adição, preferindo reações de substituição eletrofílica.



O que é a substituição eletrofílica dos compostos aromáticos?

A substituição eletrofílica é um tipo de reação química em que um átomo ou grupo de átomos em um anel aromático é **substituído por um eletrófilo** (uma espécie que busca elétrons). Essa reação é comum em compostos aromáticos devido à presença de **elétrons** π **deslocalizados no anel**. De modo geral, é uma reação química em que um eletrófilo substitui um grupo, normalmente o **hidrogênio**, em um composto orgânico.

Equação química genérica da substituição eletrofílica dos compostos aromáticos



Onde:

Ar-H é o composto aromático original;

E+ é o eletrófilo;

Ar-E é o produto substituído;

H+ é o próton liberado.

HALOGENAÇÃO de anéis aromáticos

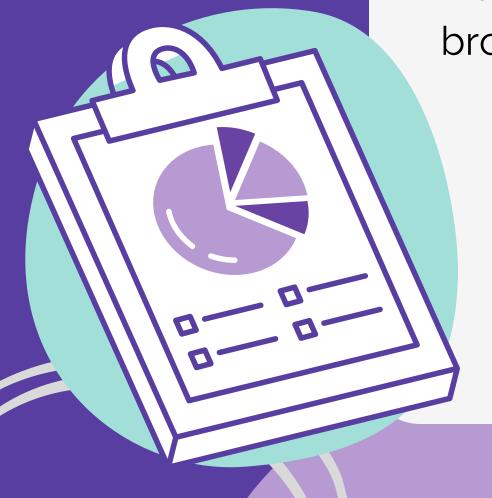
A halogenação de anéis aromáticos é uma reação de substituição eletrofílica aromática (SEA) na qual um átomo de hidrogênio no anel aromático é substituído por um átomo de halogênio (como cloro, bromo ou iodo). A reação é catalisada por ácidos de Lewis e é amplamente utilizada na síntese de compostos orgânicos.

Reagentes e Condições de Reação

Para a halogenação de anéis aromáticos, geralmente utilizamos halogênios como cloro (Cl₂) ou bromo (Br₂) em presença de um catalisador ácido de Lewis, como o cloreto de ferro (FeCl₃) ou o brometo de ferro (FeBr₃). A reação é realizada em condições de luz para iniciar a formação do radical livre do halogênio.

Exemplo de Reação: Para a cloração do benzeno:

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl$$



Mecanismo de reação e possíveis produtos formados

A halogenação segue o mecanismo geral de substituição eletrofílica aromática. O mecanismo pode ser dividido em quatro etapas principais:

Formação do complexo ativado;

Ataque eletrofílico;

Desprotonação;

Regeneração do catalisador.



Exemplo de halogenação do benzeno

Reagentes:

Benzeno (C₆H₆) e Cloro (Cl₂) | Catalisador: cloreto de ferro (III) (FeCl₃)

Mecanismo da Reação:

Formação do complexo ativado: $Cl_2 + FeCl_3 \rightarrow Cl^+ + FeCl_4^-$ O cloro reage com o cloreto de ferro (III), formando o íon cloro (Cl^+), que é o eletrófilo.

Ataque eletrofílico: O íon cloro (Cl+) ataca o anel benzênico, formando um complexo sigma:

 $C_6H_6 + Cl^+ \rightarrow [C_6H_6Cl]^+$

Desprotonação: O complexo sigma libera um próton (H+), restaurando a aromaticidade do anel:

 $[C_6H_6Cl]^+ \rightarrow C_6H_5Cl + H^+$

Regeneração do catalisador: O íon FeCl₄- reage com o próton liberado para regenerar o catalisador:

 $FeCl_4^- + H^+ \rightarrow FeCl_3 + HCl$

Produto Final:

Haleto de Arila, exemplo: Clorobenzeno (C₆H₅Cl) e Ácido clorídrico (HCl)

Aplicação e Importância

Indústria Química: Haletos de arila são precursores importantes para a síntese de compostos orgânicos, como pesticidas, corantes, fármacos, e polímeros.

Fármacos: Muitos medicamentos contêm anéis aromáticos halogenados, como o paracetamol, que tem um grupo bromo em sua estrutura.

Agronegócio: Produtos como o DDT (dicloro-difenil-tricloroetano) foram produzidos por halogenação para o controle de pragas.

Importância Ambiental: A halogenação também é usada na modificação de compostos para aumentar sua estabilidade e resistência à degradação, mas o uso excessivo de haletos orgânicos pode causar poluição ambiental.

Questão do ENEM/Vestibulares

(ENEM 2015) - A halogenação do benzeno é uma reação de substituição eletrofílica aromática que resulta na formação de haletos de arila. A presença de um catalisador é essencial para ativar o halogênio e torná-lo reativo o suficiente para atacar o anel aromático.

Qual das alternativas abaixo descreve corretamente o papel do catalisador na halogenação do benzeno?

- A) O catalisador forma um complexo com o anel aromático, aumentando sua reatividade.
- B) O catalisador ativa o halogênio, formando um eletrófilo capaz de atacar o anel aromático.
- C) O catalisador reage com o produto final, liberando energia para completar a reação.
- D) O catalisador promove a eliminação de um hidrogênio do anel, facilitando a substituição por um halogênio.
- E) O catalisador altera a estrutura do benzeno, permitindo que ele reaja diretamente com o halogênio.

Resolução

Resposta: B) O catalisador ativa o halogênio, formando um eletrófilo capaz de atacar o anel aromático.

O papel do catalisador, como **FeCl**₃ (Cloreto de Ferro), é formar o eletrófilo **Cl**⁺, que é suficientemente reativo para atacar o anel aromático. Ele não interage diretamente com o benzeno ou o produto final, mas sim com o halogênio, facilitando a reação.

Referências Bibliográficas

- Brasil Escola Compostos Aromáticos
- Brasil Escola Reações Orgânicas de Halogenação
- Só Química Ressonância
- (a) Maestrovirtuale Hidrocarbonetos aromáticos: características e propriedades
- Unicamp Química Orgânica I (Engenharia Química)
- Teachy Resumo de Introdução a Química Orgânica: Compostos Aromáticos

Obrigado!

Por:

Julio Cesar
Gustavo Santos
Gustavo Minami
Pedro Ferreira
Nicolas Thomaz