
A REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO ELETROFÍLICA AROMÁTICA E OS EFEITOS DOS GRUPOS NITROSO E FLÚOR: CORREÇÃO DE IMPRECISÕES EM LIVROS TEXTO

Igor Sande^a,, Leonardo Antonelli^a,, Matheus Almeida Ramos de Jesus^a, e Silvio Cunha^{a,b,*},

^aInstituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 40170-115 Salvador – BA, Brasil

^bINCT de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, 40170-290 Salvador – BA, Brasil

Recebido: 15/04/2025; aceito: 21/07/2025; publicado online: 30/07/2025

*e-mail: silviodc@ufba.br

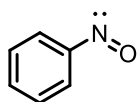
Tabela 1S. Livros de química orgânica consultados e breve descrição das informações sobre os grupos funcionais flúor e nitroso na S_EAr

Entrada	Livro	Informação sobre flúor (página)	Informação sobre nitroso (página)
1	Allinger, N. L.; Cava, M. P.; de Jongh, D. C.; Jonhson, C. R.; Lebel, N. A.; Stevens, C. L.; <i>Química Orgânica</i> , 2 ^a ed.; Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1978	Desativante (325, 330)	—
2	Bruice, P. Y.; <i>Química Orgânica</i> , vol. 1, 4 ^a ed.; Pearson Prentice Hall: São Paulo, 2006	Desativante (v2, 41)	—
3	Carey, F. A.; <i>Química Orgânica</i> , vol. 1, 7 ^a ed.; McGraw-Hill-Bookmann: São Paulo, 2011	Desativante (519) Ativante <i>para</i> (525) Fatores de velocidade parciais (525)	—
4	Klein, D.; <i>Organic Chemistry</i> , 3 rd ed.; John Wiley and Sons: New Jersey, 2017	—	Nitroso desativante, dimeriza orientando para (840)
5	McMurry, J.; <i>Organic Chemistry</i> , 9 th ed.; Thomson Learning: Stanford, 2015	Desativante (494, 495)	Nitroso desativante, orienta <i>orto</i> e <i>para</i> (524a)
6	Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; <i>Química Orgânica</i> , vol. 1, 10 ^a ed.; LTC: Rio de Janeiro, 2012	Desativante (696, 699)	—
7	Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E.; <i>Química Orgânica: Estrutura e Função</i> , 6 ^a ed.; Bookman: Porto Alegre, 2013	Desativante (733, 744)	Nitroso desativante, orienta <i>orto</i> e <i>para</i> (773)
8	Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A.; <i>Modern Physical Organic Chemistry</i> ; University Science Books: New York, 2005	—	—
9	Carey, F. A.; Sundberg, R. J.; <i>Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms</i> , 5 th ed.; Springer: New York, 2007	Halogênios são menos reativos que benzeno (780) Flúor estabiliza em <i>para</i> mais que benzeno (782) Fatores de velocidade parciais (786, 787)	—
10	Carroll, F. A.; <i>Perspectives on Structure and Mechanism in Organic Chemistry</i> , 2 nd ed.; Wiley: New Jersey, 2010	Fatores de velocidade parciais (521, 522)	—
11	Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; <i>Organic Chemistry</i> , 2 nd ed.; Oxford University Press: Oxford, 2012	Desativante (489) Às vezes ativante e às vezes desativante (490)	—
12	Cox, B. G.; <i>Acids and Bases: Solvent Effects on Acid-Base Strength</i> ; Oxford University Press: Oxford, 2013	—	—

13	Hendrickson, J. B.; Cram, D. J.; Hammond, G. S.; <i>Organic Chemistry</i> , 3 rd ed.; McGraw-Hill: New York, 1970	Fluor orienta <i>orto</i> e <i>para</i> e tem reatividade quase igual à do benzeno (657)	—
14	Isaacs, N. S.; <i>Reactive Intermediates in Organic Chemistry</i> , 2 nd ed.; Wiley-Blackwell: New Jersey, 1975	Fatores de velocidade parciais (443) Densidade de carga no carbono <i>para</i> no fluorbenzeno é maior que no tolueno (442) Para o fluorbenzeno, o fator de velocidade parcial na nitração é 0.79 (444)	—
15	Lowry, T. H.; Richardson, K. S.; <i>Mechanism and Theory in Organic Chemistry</i> , 3 rd ed.; Harper & Row: New York, 1987	—	—
16	Smith, M. B.; <i>March's Advanced Organic Chemistry</i> , 7 th ed.; Wiley-Interscience: New Jersey, 2013	Desativante, reatividade próxima ao benzeno (579)	—
17	Morrison, R. T.; Boyd, R. N.; <i>Organic Chemistry</i> , 6 th ed.; Prentice Hall International, Inc.: New Jersey, 1992	Desativante (340-342)	Nitroso às vezes desativante ou ativante, orienta <i>orto</i> e <i>para</i> (833)
18	Pine, S. H.; <i>Organic Chemistry</i> , 5 th ed.; McGraw-Hill: New York, Montréal, 1987	Fatores de velocidade parciais (629)	—
19	Streitwieser, A.; Heathcock, C. H.; Kosower, E. M.; <i>Introduction to Organic Chemistry</i> , 4 th ed.; Macmillan Publishing Company: New York, 1992	Desativante (705)	—
20	Barbosa, L. C. A.; <i>Introdução à Química Orgânica</i> , 2 ^a ed.; Pearson: São Paulo, 2010	Desativante (133)	—
21	Campos, M. M.; <i>Química Orgânica</i> , vol. 1, 1 ^a ed.; Edgard Blücher: São Paulo, 1976	F elétron atraente (282) F doador mesomérico (290) Halogênios desativantes (317) Fatores de velocidade parciais (330)	—
22	Constantino, M. G.; <i>Química Orgânica: Curso Básico Universitário</i> , vol. 1, 1 ^a ed.; LTC: Rio de Janeiro, 2008	Halogênios desativantes (272)	—
23	Smith, M. B.; <i>Organic Chemistry: An Acid-Base Approach</i> ; CRC Press: Boca Raton, 2011	F reage mais lentamente que benzeno (1052, 1057)	—

24	Robert, J. D.; Caserio, M. C.; <i>Basic Principles of Organic Chemistry</i> , 2 nd ed.; W. A. Benjamin, Inc.: Menlo Park, 1977	Desativante (1062)	–
25	Bruckner, R.; <i>Organic Mechanisms Reactions, Stereochemistry and Synthesis</i> , Tradução: Karin Beifuss, 3 rd ed.; Springer-Verlag: Berlin, 2010	–	–
26	Schreck, J. O.; <i>Organic Chemistry: Concepts and Applications</i> ; C. V. Mosby Company: St. Louis, 1975	Desativante (93)	–
27	Geissman, T. A.; <i>Principles of Organic Chemistry</i> , 3 rd ed.; W. H. Freeman and Company: San Francisco and London, 1968	–	–
28	Terra, B.; <i>Química Orgânica e Noções Elementares de Alguns Assuntos de Bioquímica</i> , vol. 1 e 2, 4 ^a ed.; Editora Científica: Rio de Janeiro 1952	–	–
29	Finar, I. L.; <i>Organic Chemistry</i> ; Longmans, Green and CO: London, New York, Toronto, 1951	–	–
30	Noller, C. R.; <i>Chemistry of Organic Compounds</i> , 3 rd ed.; W. B. Saunders Company: Philadelphia, 1965	Flúor é desativante (473) Compostos fluorados diferem dos demais haloaromáticos (492)	Nitroso desativante (473)
31	Liberles, A.; <i>Introduction to Theoretical Organic Chemistry</i> , 1 st ed.; The MacMillan Company: New York, 1968	Fatores de velocidade parciais (438) Flúor desativante (451)	–
32	Fessenden, R. J.; Fessenden, J. S.; <i>Organic Chemistry</i> , 3 rd ed.; Brooks Cole Pub Co: California, 1998	Cloro, bromo e iodo desativantes (487) Fluorbenzeno é mais reativo que os outros halobenzenos (487)	–
33	Stock, L. M.; <i>Reações de Substituição Aromáticas</i> ; Edgard Blücher: São Paulo, 1969	Fluorbenzeno menos reativo que benzeno (58, 59) Fluor desativante (59, 71) Fatores de velocidade parciais (59, 60) Exemplo de fator de velocidade parcial maior e menor que benzeno (63)	–
34	Hine, J.; <i>Physical Organic Chemistry</i> , International Student Edition, 2 nd ed.; McGraw-Hill: New York, 1962	Halogênios desativantes (370,371)	–
35	Gould, E. S.; <i>Mechanism and Structure in Organic Chemistry</i> ; Holt Rinehart and Winston, Inc: New York, 1964	Halogênios desativantes (428, 429)	–

Tabela 2S. Coordenadas cartesianas dos átomos (em ângstrons) e energia eletrônica total (Hartree) de todas as estruturas otimizadas que foram simuladas usando o software Orca 4.1.2 nos níveis de teoria B3LYP/def2-SVP, RHF/def2-SVP e M06/def2-TZVP



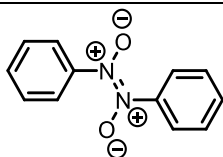
Nitroso B3LYP/def2-SVP			
Energia eletrônica total: -361.067362996396			
6	-7.423179	1.537117	0.000000
6	-6.190472	2.193287	0.000000
6	-5.008271	1.441976	0.000000
6	-7.461112	0.138317	0.000000
6	-6.272307	-0.610259	0.000000
6	-5.040642	0.037465	0.000000
1	-6.110737	3.283530	0.000000
1	-8.352900	2.111435	0.000000
1	-8.424903	-0.378274	0.000000
1	-6.318099	-1.702918	0.000000
1	-4.093001	-0.505055	0.000000
7	-3.786408	2.206203	0.000000
8	-2.765748	1.555355	0.000000
Nitroso RHF/def2-SVP			
Energia eletrônica total: -359.067552258983			
6	-7.423179	1.537117	0.000000
6	-6.190472	2.193287	0.000000
6	-5.008271	1.441976	0.000000
6	-7.461112	0.138317	0.000000
6	-6.272307	-0.610259	0.000000
6	-5.040642	0.037465	0.000000
1	-6.110737	3.283530	0.000000
1	-8.352900	2.111435	0.000000
1	-8.424903	-0.378274	0.000000
1	-6.318099	-1.702918	0.000000
1	-4.093001	-0.505055	0.000000
7	-3.786408	2.206203	0.000000

8	-2.765748	1.555355	0.000000
---	-----------	----------	----------

Nitroso **M06/def2-TZVP**

Energia eletrônica total: -361.418230409604

6	-7.408156	1.530985	0.000000
6	-6.185633	2.174735	-0.000002
6	-5.020447	1.429710	-0.000001
6	-7.445882	0.147163	0.000001
6	-6.269711	-0.595268	-0.000001
6	-5.048434	0.041330	-0.000002
1	-6.097884	3.255748	-0.000001
1	-8.326770	2.104236	0.000001
1	-8.400482	-0.366659	0.000002
1	-6.317730	-1.678065	0.000000
1	-4.112684	-0.506168	-0.000002
7	-3.813535	2.203382	0.000001
8	-2.800430	1.567051	0.000004



Azodioxi (dímero) **B3LYP/def2-SVP**

Energia eletrônica total: -722.152471111944

6	-3.842416	2.582839	0.000002
6	-2.528628	3.040948	0.000000
6	-1.458297	2.124768	-0.000002
6	-4.113964	1.209775	0.000002
6	-3.052678	0.305058	0.000000
6	-1.722944	0.741245	-0.000002
1	-2.299296	4.104389	0.000000
1	-4.660866	3.307269	0.000004
1	-5.146316	0.850390	0.000004
1	-3.249031	-0.770530	0.000000
1	-0.912509	0.024736	-0.000003
7	-0.144960	2.769791	-0.000004
8	-0.111321	4.026221	-0.000002

7	0.983028	2.054323	-0.000004
8	0.949581	0.797888	-0.000002
6	2.296213	2.699604	-0.000002
6	2.560410	4.083200	-0.000002
6	3.890000	4.519813	0.000000
6	4.951573	3.615427	0.000002
6	4.680461	2.242274	0.000002
6	3.366817	1.783746	0.000000
1	1.749724	4.799447	-0.000004
1	4.086012	5.595462	0.000000
1	3.137815	0.720237	0.000000
1	5.983810	3.975139	0.000004
1	5.499141	1.518104	0.000004

Azodioxi (dímero) **RHF/def2-SVP**

Energia eletrônica total: -718.100128325570

6	-3.842416	2.582839	0.000002
6	-2.528628	3.040948	0.000000
6	-1.458297	2.124768	-0.000002
6	-4.113964	1.209775	0.000002
6	-3.052678	0.305058	0.000000
6	-1.722944	0.741245	-0.000002
1	-2.299296	4.104389	0.000000
1	-4.660866	3.307269	0.000004
1	-5.146316	0.850390	0.000004
1	-3.249031	-0.770530	0.000000
1	-0.912509	0.024736	-0.000003
7	-0.144960	2.769791	-0.000004
8	-0.111321	4.026221	-0.000002
7	0.983028	2.054323	-0.000004
8	0.949581	0.797888	-0.000002
6	2.296213	2.699604	-0.000002
6	2.560410	4.083200	-0.000002
6	3.890000	4.519813	0.000000
6	4.951573	3.615427	0.000002
6	4.680461	2.242274	0.000002

6	3.366817	1.783746	0.000000
1	1.749724	4.799447	-0.000004
1	4.086012	5.595462	0.000000
1	3.137815	0.720237	0.000000
1	5.983810	3.975139	0.000004
1	5.499141	1.518104	0.000004

Azodioxi (dímero) **M06/def2-TZVP**

Energia eletrônica total: -722.850770205700

6	-3.797853	2.578135	0.000009
6	-2.495508	3.023971	0.000021
6	-1.436991	2.118387	0.000011
6	-4.073436	1.221311	-0.000012
6	-3.026565	0.322958	-0.000022
6	-1.708684	0.751382	-0.000011
1	-2.268242	4.078681	0.000036
1	-4.606034	3.298418	0.000017
1	-5.097797	0.868636	-0.000022
1	-3.222907	-0.742726	-0.000040
1	-0.916156	0.029033	-0.000022
7	-0.138049	2.763246	0.000018
8	-0.105744	4.007781	0.000015
7	0.975909	2.061355	0.000019
8	0.943649	0.816820	0.000017
6	2.274815	2.706270	0.000011
6	2.546408	4.073290	-0.000011
6	3.864258	4.501808	-0.000022
6	4.911191	3.603526	-0.000012
6	4.635703	2.246682	0.000009
6	3.333389	1.800755	0.000020
1	1.753821	4.795581	-0.000022
1	4.060525	5.567505	-0.000040
1	3.106192	0.746030	0.000035
1	5.935528	3.956272	-0.000021
1	5.443935	1.526454	0.000017

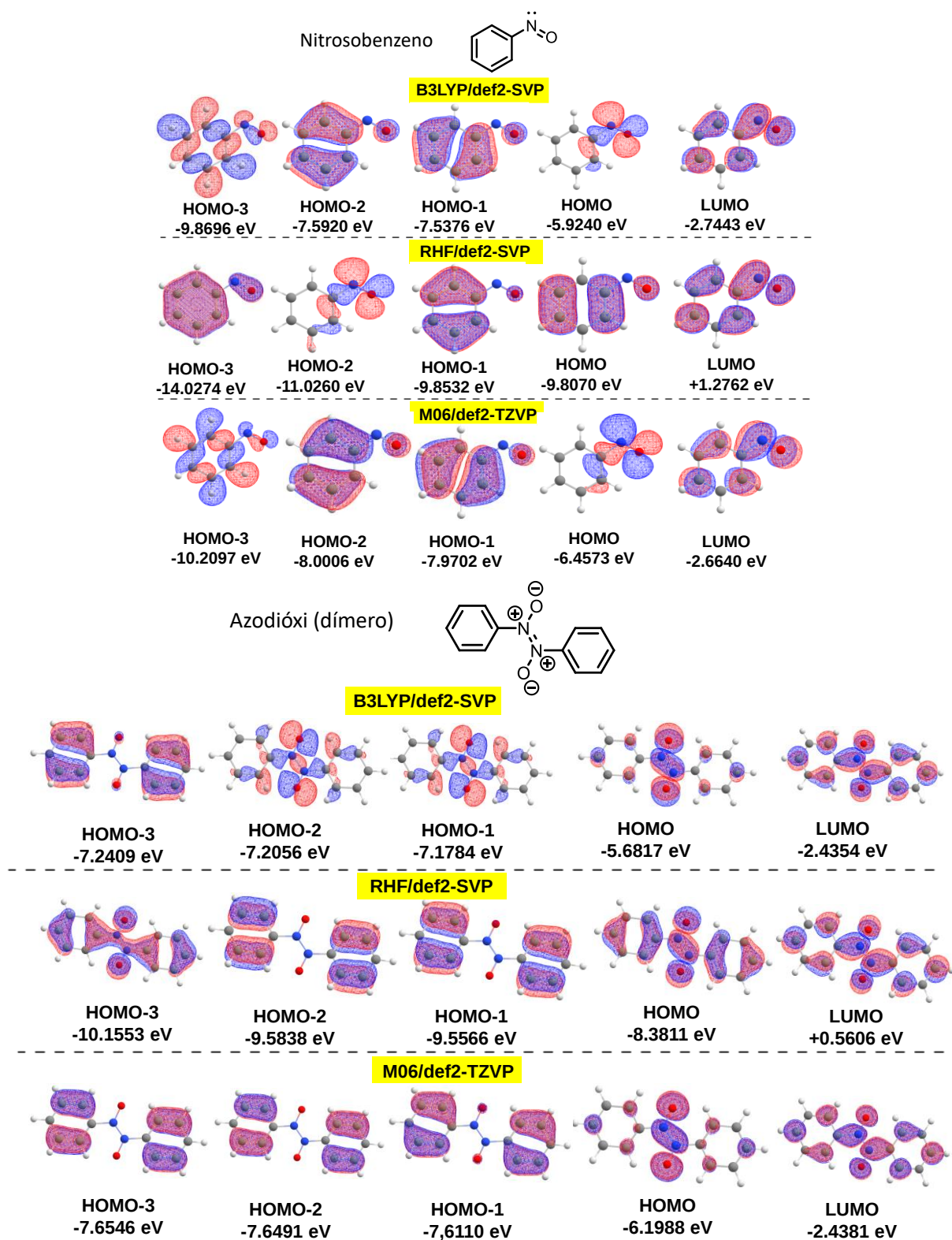


Figura 1S. Topologia e energia dos orbitais calculados via B3LYP/def2-SVP, RHF/def2-SVP e M06/def2-TZVP