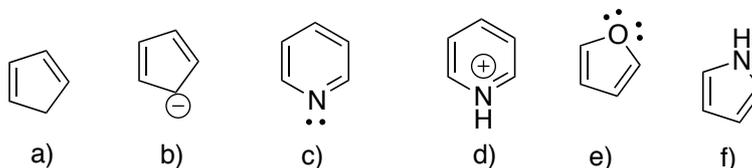


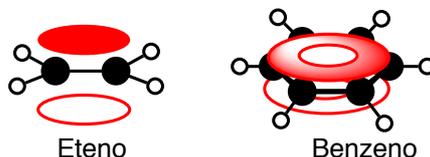
Lista de Exercício 10 - Aromaticidade e Reações em Sistemas

Aromáticos

1. Qual dos compostos abaixo é aromático? Justifique usando a regra de orbitais moleculares de Huckel (HMO).



2. Os diagramas abaixo mostram simplificadaamente os modelos de orbitais moleculares envolvendo orbitais atômicos p para o eteno e para o benzeno:



a) Ambas as moléculas são atraídas por eletrófilos. O que é um eletrófilo? Qual a razão para estas duas moléculas serem atraídas por eletrófilos?

b) O eteno sofre reações de adição, enquanto o benzeno sofre reações de substituição. Explique essa diferença.

3. Indicar os produtos da reação de 1-cloro-2-metilpropano e benzeno com AlCl_3 . Qual é o produto majoritário?

4. Indicar, usando estruturas, porque o grupo $-\text{NH}_2$ é ativante (ou seja, aumenta a reatividade do anel benzênico em reações SEAr).

5. Indicar, usando estruturas, porque o grupo $-\text{NO}_2$ é desativante para reações SEAr.

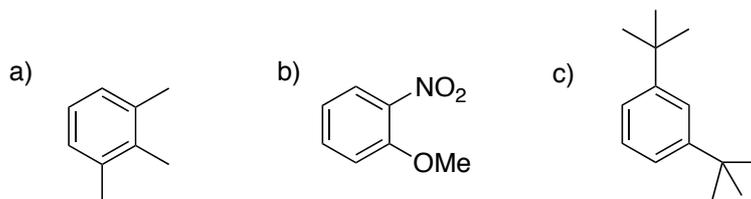
6. A nitração do benzeno envolve a utilização de ácido nítrico concentrado.

a) Quais são as condições necessárias para que a reação ocorra.

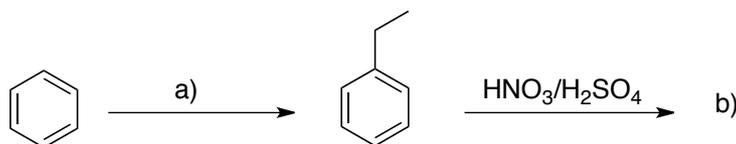
b) O eletrófilo neste caso é o íon NO_2^+ , escreva o mecanismo de sua formação.

c) Mostre o mecanismo de substituição.

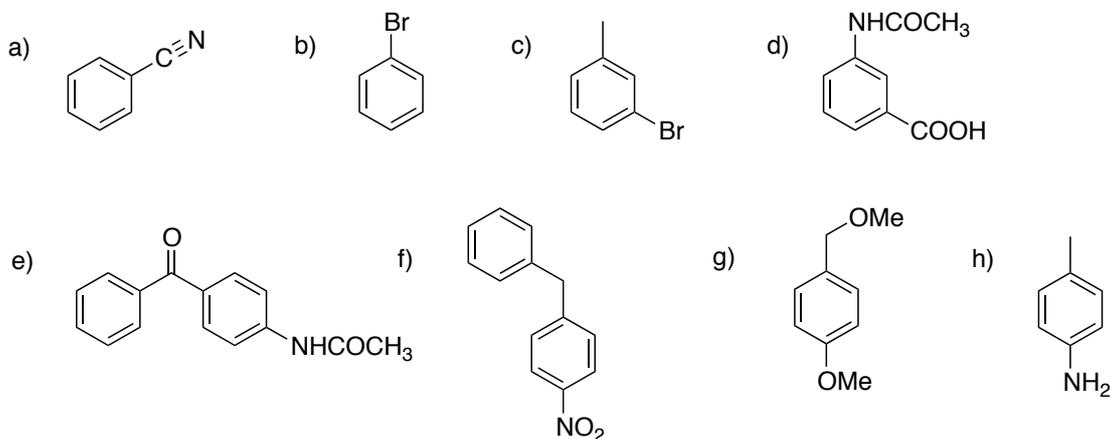
7. Preveja os produtos obtidos majoritariamente para a nitração utilizando $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ e os compostos baixo como material de partida:



8. Desenhar os reagentes (a) e os produtos (b) que estão faltando na equação abaixo.



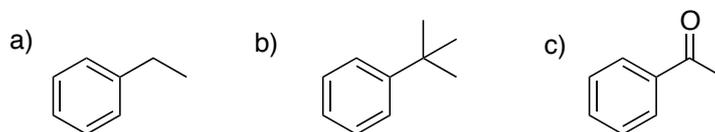
9. Mostrar a posição que deverá ocorrer uma SEAr em cada composto. Considere um eletrófilo genérico E^+ .



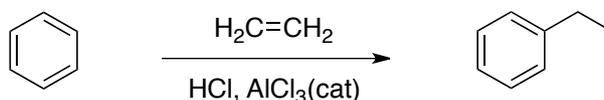
10. Colocar os compostos abaixo em ordem crescente de reatividade para SEAr.

- a) $C_6H_5N^+(CH_3)_3$, $C_6H_5CH_2N^+(CH_3)_3$, $C_6H_5CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$
 b) $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5CH_3$, C_6H_5COOMe

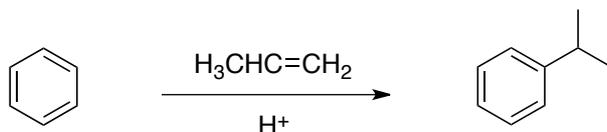
11. Como obter os compostos abaixo através de SEAr.



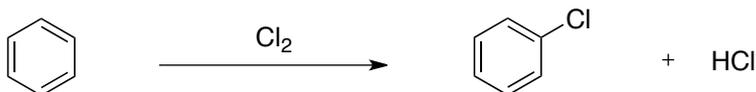
12. O etilbenzeno é manufacturado usando a reação entre eteno e benzeno na presença de HCl e cloreto de alumínio ($AlCl_3$), como catalisador. O eletrófilo neste caso é $CH_3CH_2^+$. Dê o mecanismo completo.



13. Explique o padrão de substituição do produto majoritário usando os reagentes abaixo.

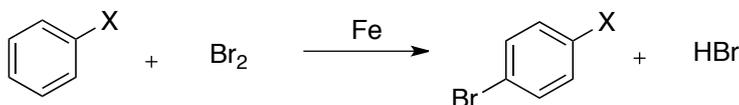


14. A molécula de cloro reage com o benzeno na presença de cloreto de alumínio como catalisador, levando ao clorobenzeno.



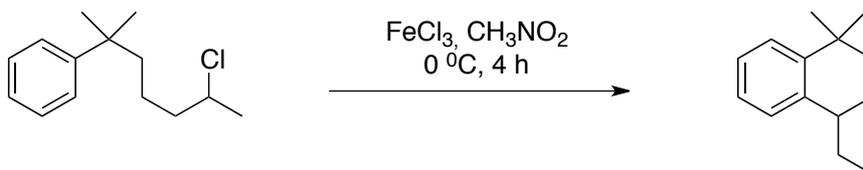
Descreva o mecanismo, deixando claro como uma molécula neutra torna-se um eletrófilo. Sabendo que ferro metálico também pode ser “catalisador”, explique como isso ocorre e a razão de ter aspas para catalisador neste caso.

15. Algumas constantes de velocidade de reações de bromação são mostradas a seguir. Relacione essas constantes com ρ e indique o significado mecanístico deste resultado.

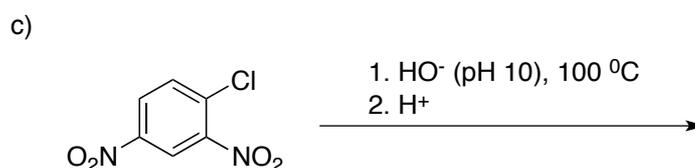
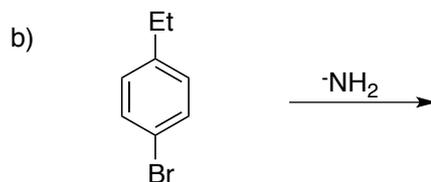
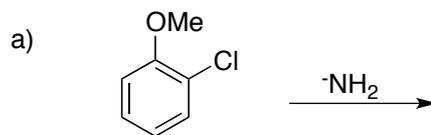


X	K ($\text{M}^{-1} \text{Sec}^{-1}$)
H	$2,7 \times 10^{-6}$
CH_3	$1,5 \times 10^{-2}$
OCH_3	$9,8 \times 10^3$
OH	$4,0 \times 10^4$
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$2,2 \times 10^8$

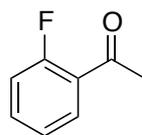
16. Escreva o mecanismo para a reação abaixo de Alquilação de Friedel-Crafts e justifique o produto obtido.



17. Mostre o produto majoritário e o mecanismo de S_NAr para as reações abaixo.



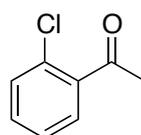
18. Coloque os compostos abaixo em ordem de reatividade para S_NAr via mecanismo de adição-eliminação e justifique a ordem proposta.



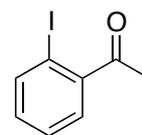
a)



b)

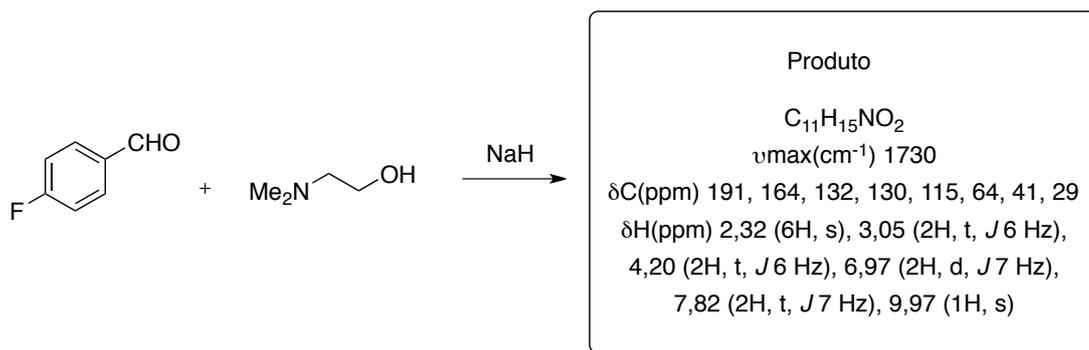


c)

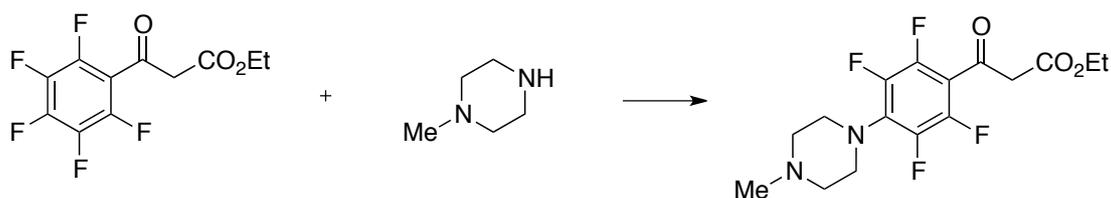


d)

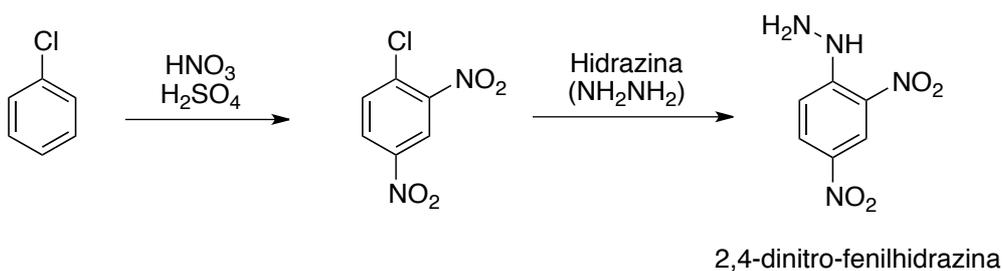
19. Qual a estrutura do produto formado e o mecanismo que leva a essa formação?



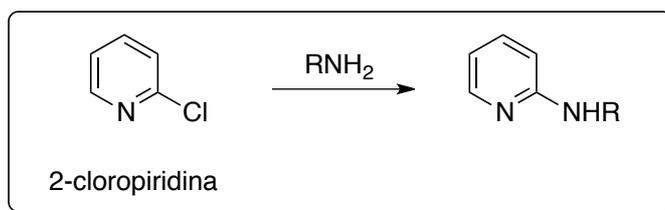
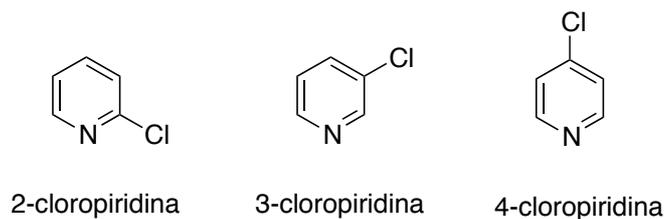
20. Sugira o mecanismo para a reação a seguir:



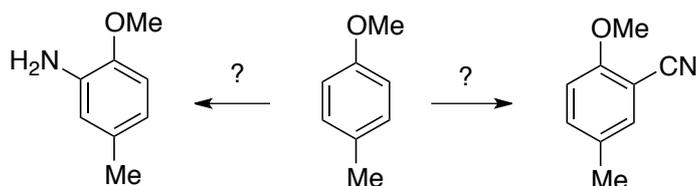
21. Sugira o mecanismo para as duas etapas sintéticas abaixo.



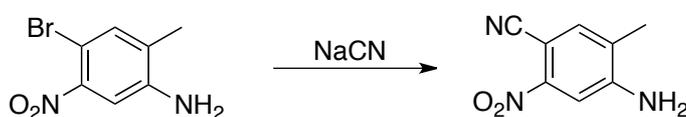
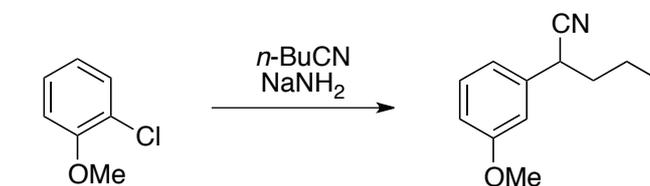
22. Explique a razão de piridinas 2 ou 4 substituídas com GA reagirem por S_NAr e piridinas 3 substituídas não.



23. Como converter o composto aromático abaixo (centro) nos dois derivados mostrados?



24. Sugira o mecanismo justificando o que o levou a sua proposição:



25. Desenhe o mecanismo para as reações abaixo e indique o produto majoritário em cada caso. Justifique o mecanismo escolhido.



26. O composto abaixo não reage nas condições mostradas. Explique!

