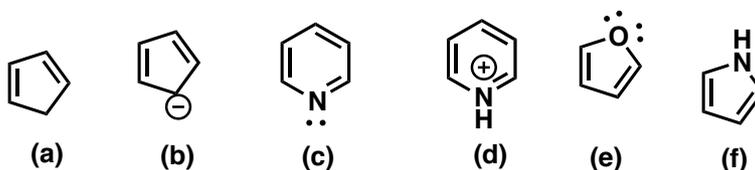


Lista de Exercício 10 - Aromaticidade e Reações em Sistemas

Aromáticos

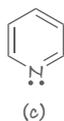
1. Qual dos compostos abaixo é aromático? Justifique usando a regra de orbitais moleculares de Huckel (HMO).



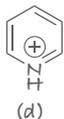
É cíclico, porém não tem todos os átomos hibridizados sp^2 .
Portanto, não é aromático.
Além disto: $4n + 2 = 4$
 $n = 0,5$



O ânion prefere se hibridizar sp^2 e colocar os elétrons em orbital p.
Assim é cíclico, tem todos os átomos sp^2 e tem 6 elétrons pi.
 $4n + 2 = 6$
 $n = 1$
É aromático



É cíclico, planar e tem todos os átomos hibridizados sp^2 .
Os pares de elétrons do nitrogênio preferem ficar em orbital sp^2 , assim tem-se somente 6 elétrons pi.
 $4n + 2 = 6$
 $n = 1$
É aromático



Como os pares de elétrons não ligantes do nitrogênio não estão envolvidos com a aromaticidade, a protonação não interrompe a aromaticidade.
Ainda é aromático.

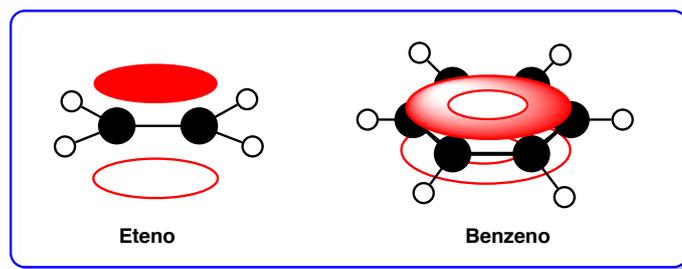


É cíclico, planar e com todos os átomos sp^2 . Como o oxigênio tem dois pares não compartilhados, um fica no orbital sp^2 e o outro em no orbital p.
Assim: $4n + 2 = 6$
 $n = 1$
É aromático.



É cíclico, planar e todos os átomos são sp^2 .
Os pares não compartilhados ficam em orbital p.
Assim: $4n + 2 = 6$
 $n = 1$
É aromático
Como o par de elétrons não ligante está envolvido na aromaticidade, se protonado não é mais aromático.

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?

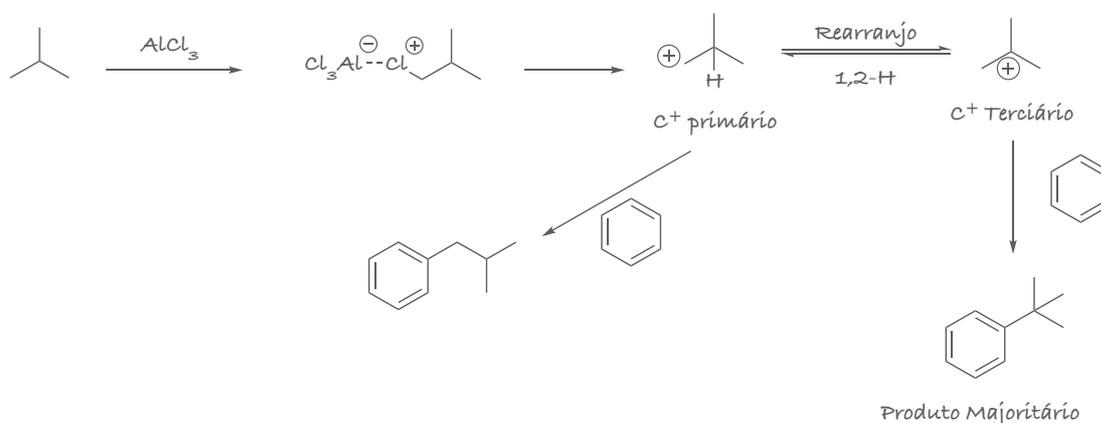
Um eletrófilo é uma molécula ou átomo com carga positiva e/ou orbital vazio que recebe elétrons de um nucleófilo em uma reação química.

As duas moléculas acima, por apresentarem uma nuvem de elétrons π , podem interagir com eletrófilos. O eteno usa seu HOMO ($0M\pi$) para atacar um eletrófilo. O Benzeno também usa o seu HOMO, nesse caso $0M\psi$.

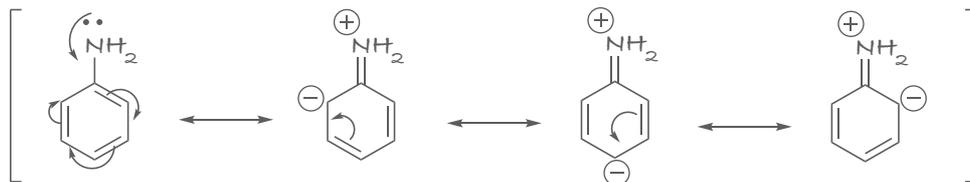
(b) O eteno sofre reações de adição, enquanto o benzeno sofre reações de substituição. Explique essa diferença.

O eteno sofre reações de adição, e cliva sua ligação π em prol de duas novas ligações σ (mais fortes). Se isso ocorresse com sistemas como o benzeno, a molécula deixaria de ser aromática, por perder um sistema totalmente conjugado em que os $0M$ ligantes tem o total de elétrons (camada fechada).

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



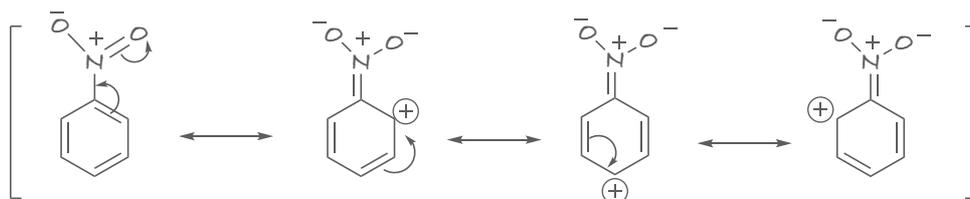
4. Indicar, usando estruturas, porque o grupo -NH_2 é ativante (ou seja, aumenta a reatividade do anel benzênico em reações SEAr).



O grupo -NH_2 é um ativante forte, pois tem elétrons que podem ser “jogados” para o anel benzênico, aumentando a densidade eletrônica. Com maior densidade eletrônica a reação de SEAr ocorre mais rapidamente, já que o anel aromático age como nucleófilo nesta reação.

Além disto, as posições orto/para, são as posições mais ricas em elétrons.

5. Indicar, usando estruturas, porque o grupo -NO_2 é desativante para reações SEAr.



O -NO_2 é desativante forte pois retira elétrons do anel aromático. Como o anel age como nucleófilo, a diminuição de densidade eletrônica deixa a reação mais lenta. Repare ainda, que as posições mais afetadas são as posições orto e para.

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

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

Por exemplo: H_2SO_4 e HNO_3

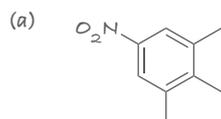
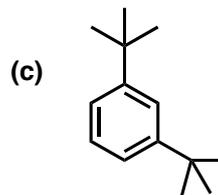
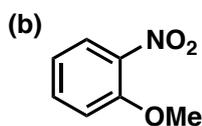
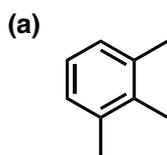
(b) O eletrófilo neste caso é o íon NO_2^+ , escreva o mecanismo de sua formação.

Agora você já é capaz de tentar desenhar esse mecanismo. Se estiver em dúvidas, olhe no material complementar de estudos no site.

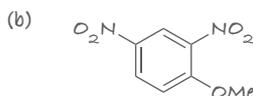
(c) Mostre o mecanismo de substituição.

Agora você já é capaz de tentar desenhar esse mecanismo. Se estiver em dúvidas, olhe no material complementar de estudos no site.

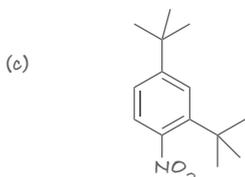
7. Preveja os produtos obtidos majoritariamente para a nitração utilizando $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ e os compostos abaixo como material de partida:



Metila é um grupo ativante e orienta o/p. O produto majoritário é formado com o menor impedimento estereo possível. Se estiver em dúvidas, desenhe as outras opções.

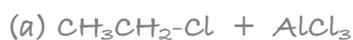
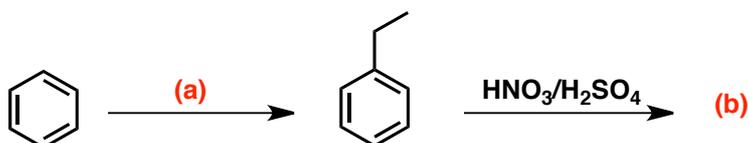


O grupo metoxila (OMe) é um ativante forte e orienta o/p. Ele dirige a orientação de entrada do eletrófilo. A posição que leva ao produto menos impedido é a entrada em para.

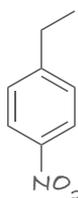


Grupos alquila são ativantes fracos e orientam o/p. A posição entre os dois grupos seria muito impedida. A outra opção é para a um deles e orto ao outro, convergindo. Qualquer uma delas leva ao mesmo produto. Essa é a posição que leva ao produto majoritário.

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



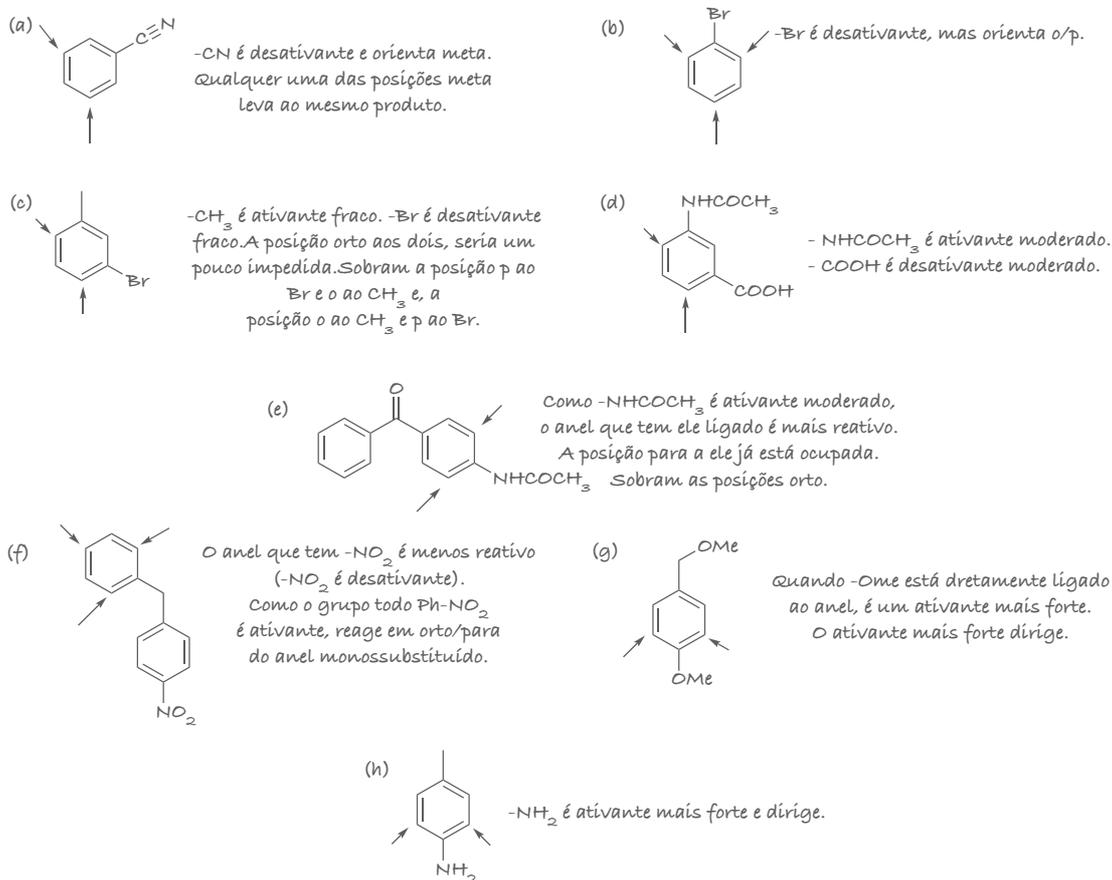
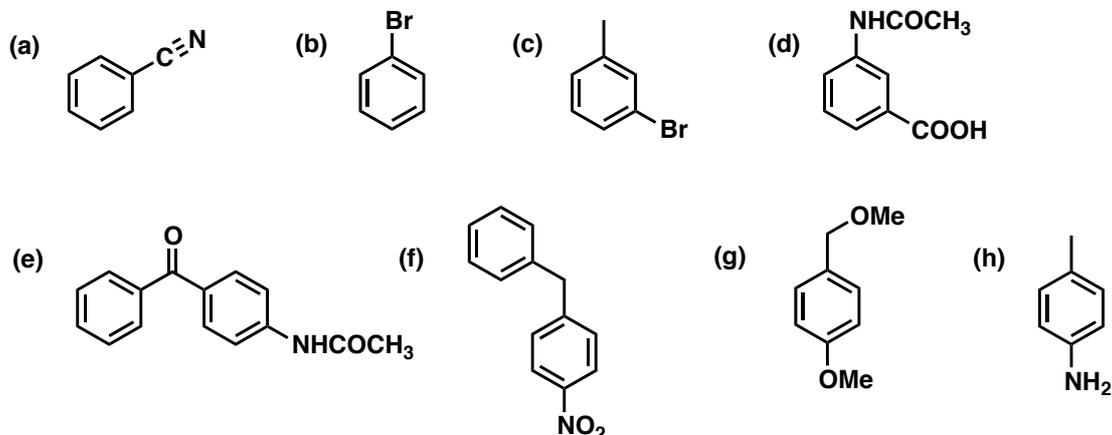
(b)



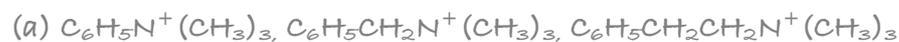
Produto majoritário

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.



-N⁺(CH₃)₃ é desativante. Quanto mais distante do anel aromático, menor seu

efeito.

Ordem crescente de reatividade:

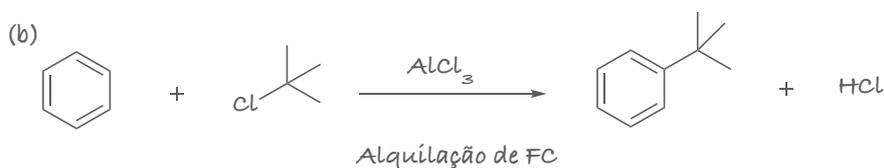
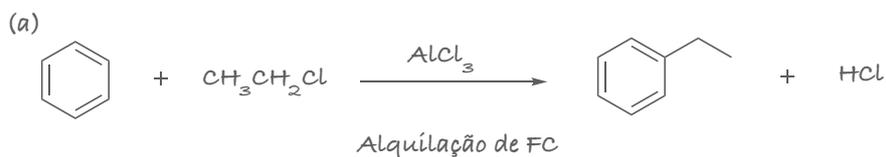
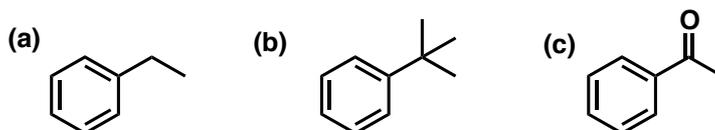


(b) $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5CH_3$, C_6H_5COOMe

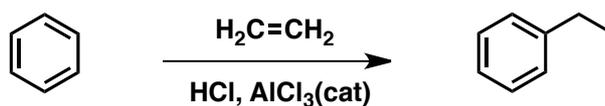
O grupo desativante mais forte é o $-NO_2$ e depois o $-COOMe$. Por fim, o grupo $-CH_3$ é ativante fraco.

Ordem crescente de reatividade: $C_6H_5NO_2 < C_6H_5COOMe < C_6H_5CH_3$

11. Como obter os compostos abaixo através de SEAr.

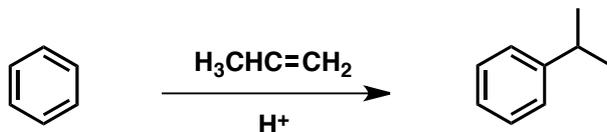


12. O etilbenzeno é manufacturado usando a reação entre eteno e benzeno na presença de HCl e cloreto de alumínio ($AlCl_3$), como catalisador. O eletrófilo neste caso é $CH_3CH_2^+$. Dê o mecanismo completo.



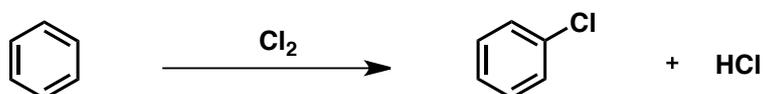
Agora você já é capaz de tentar desenhar esse mecanismo. Se estiver em dúvidas, olhe no material complementar de estudos no site. DICA: considere primeiro uma reação de adição de HCl ao alqueno, após uma alquilação de FC.

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



Quando ocorre a formação do carbocátion, a entrada do H^+ no carbono mais substituído leva ao carbocátion mais estável. Esse é o eletrófilo. Para você entender com clareza, desenhe o mecanismo.

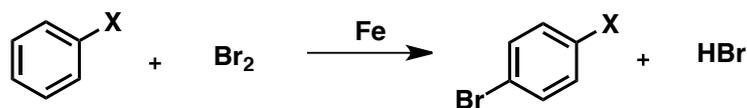
14. A molécula de cloro reage com o benzeno na presença de cloreto de alumínio como catalisador, levando ao clorobenzeno.



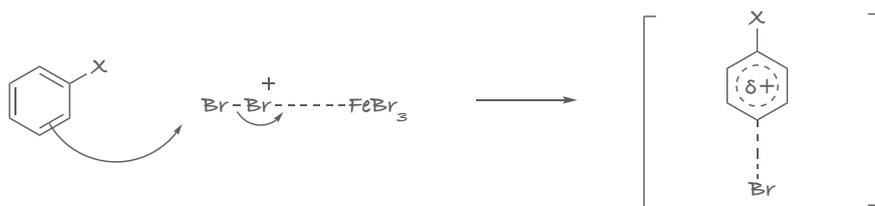
Descreva o mecanismo, deixando claro como uma molécula neutra torna-se um eletrófilo. Sabendo que ferro metálico também pode ser “catalisador”, explique como isso ocorre e a razão de ter aspas para catalisador neste caso.

Agora você já é capaz de tentar desenhar esse mecanismo. Se estiver em dúvidas, olhe no material complementar de estudos no site.

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



X	K (M ⁻¹ Sec ⁻¹)
H	2,7 x 10 ⁻⁶
CH ₃	1,5 x 10 ⁻²
OCH ₃	9,8 x 10 ³
OH	4,0 x 10 ⁴
N(CH ₃) ₂	2,2 x 10 ⁸

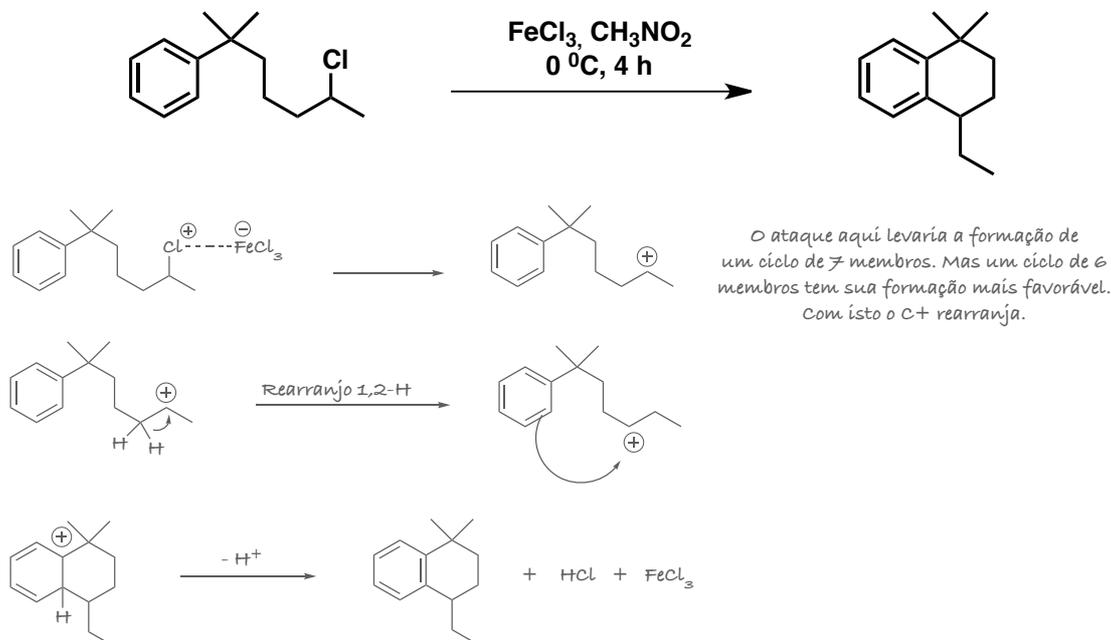


Grupos doadores o/p dirigentes
Assim a carga atinge o carbono diretamente ligado a estes grupos, tendo uma estabilização mais efetiva. Além disto, com grupos com ef. mesomérico estas são as posições mais ricas em elétrons.

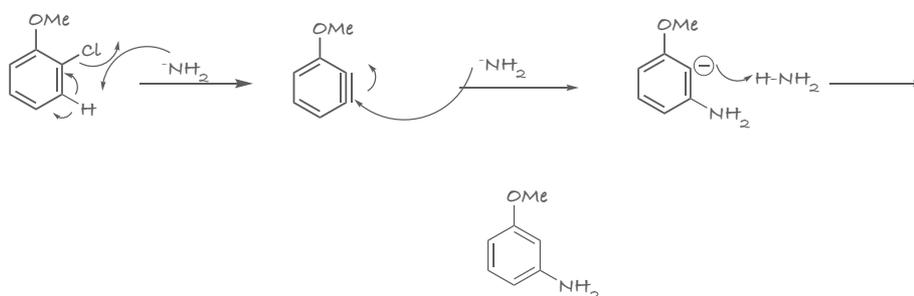
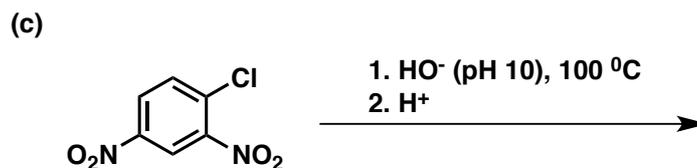
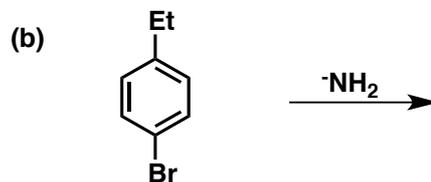
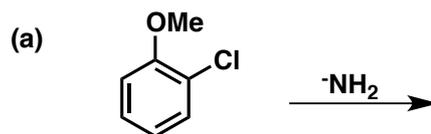
Reação onde o intermediário é carregado positivamente, o complexo ativado que o precede possui carga parcial positiva. Nesse caso, grupos doadores baixarão a energia associada ao ET, aumentando a velocidade da reação. Portanto, ρ terá valores negativos para uma reação SEAr, já que está é ativada por doadores de elétrons. Quando maior o poder doador, maior K e mais estável o complexo ativado.

Relembre os parâmetros quantitativos de Hammett para resolver essa questão!!!

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

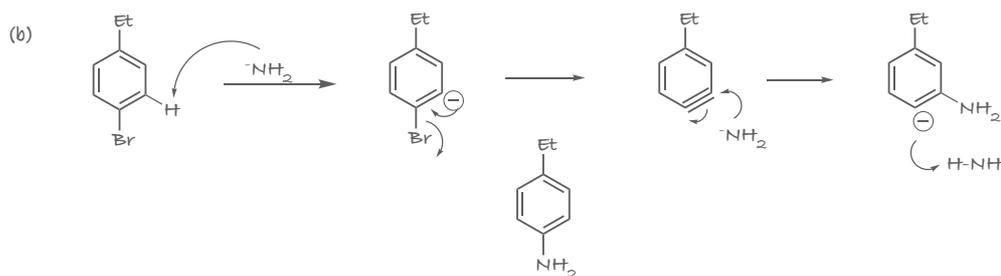


17. Mostre o produto majoritário e o mecanismo de SNAr para as reações abaixo.

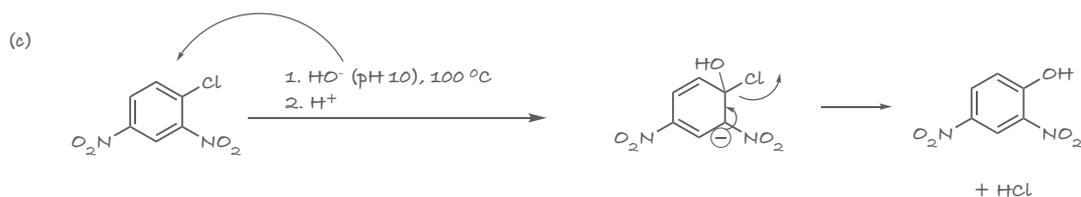


Base forte e substrato que não contém retiradores fortes: indicativo de mecanismo de eliminação-Adição via Benzino. Tem somente um H orto ao Cl, este é o mais ácido e será retirado.

A própria base age como NU e insere-se no carbono mais distante da tripla, devido a presença de grupo OMe que só pode ter efeito retirador indutivo sobre a carga (carga negativa fica mais próxima).

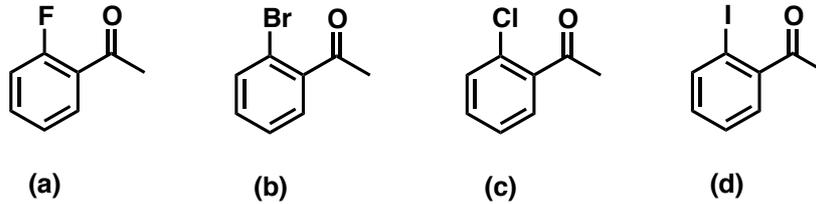


Condições similares a letra (a). Tem dois H orto ao Br que são equivalentes. Tem-se um grupo doador de elétrons dirigindo o ataque do Nu a tripla na ponta mais próxima (carga negativa mais distante). Como o efeito eletrônico neste caso é menor, espera-se mistura de dois produtos na verdade.



Substrato com grupos retiradores fortes (2 grupos nítro) em posições favoráveis (o/p). Meio com base mais fraca. indicativo de mecanismo Adição-Eliminação via Complexo de Meisenheimer.

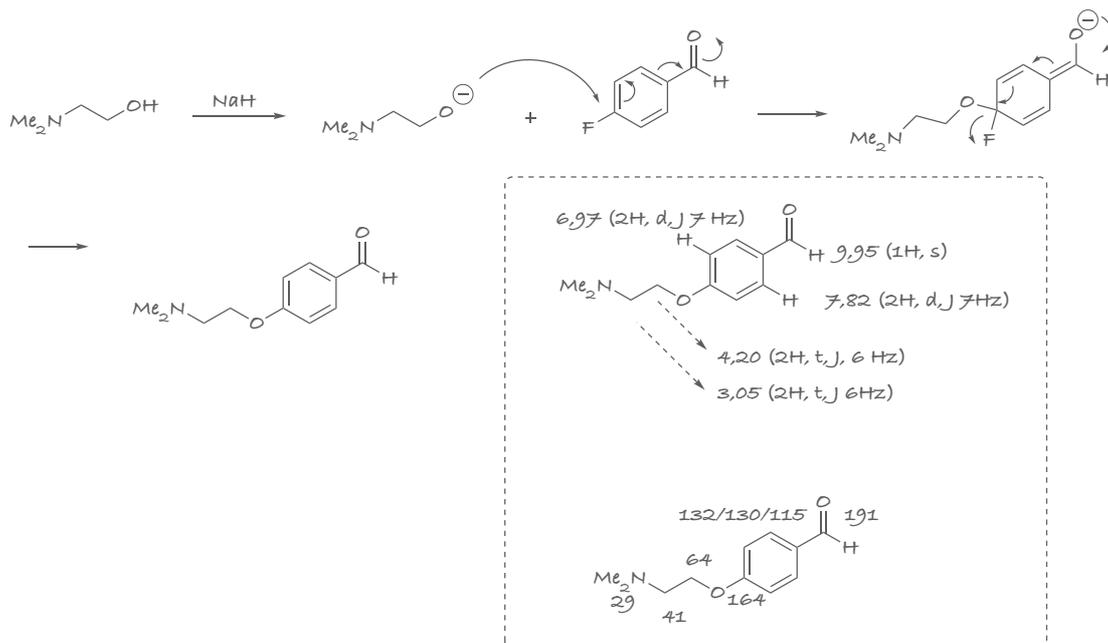
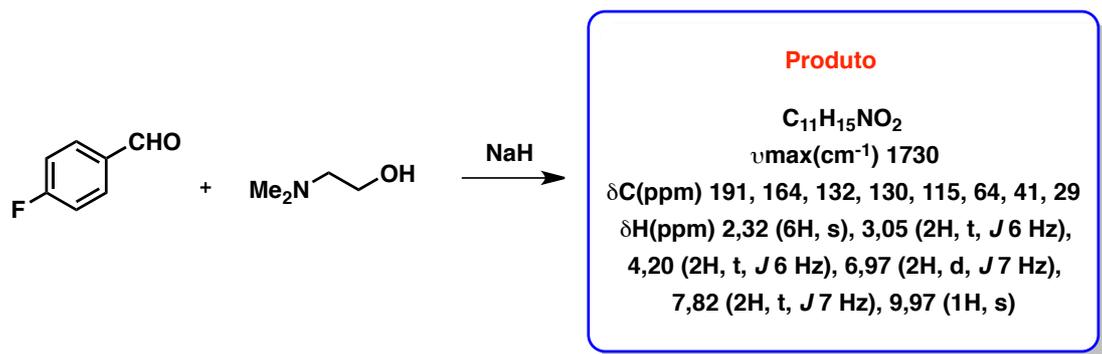
18. Coloque os compostos abaixo em ordem de reatividade para S_NAr via mecanismo de adição-eliminação e justifique a ordem proposta.



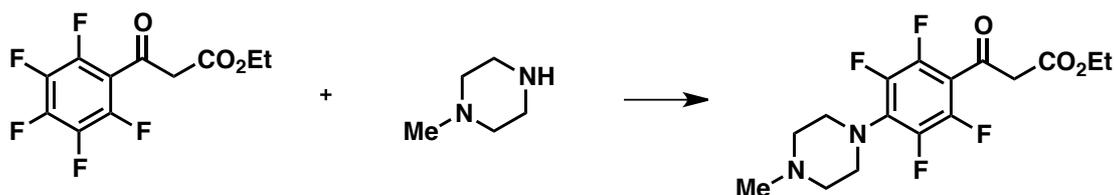
Ordem: (a) > (c) > (b) > (d)

Nesse mecanismo a saída do GA não participa da etapa lenta e determinante da velocidade. A etapa lenta é a inserção do Nu levando a um ânion como intermediário. Grupos mais retiradores deixam o carbono a ele ligado mais eletrofílico e reagem mais rápido.

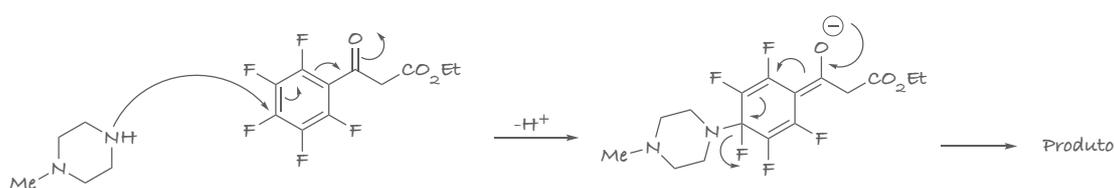
19. Qual a estrutura do produto formado e o mecanismo que leva a essa formação?



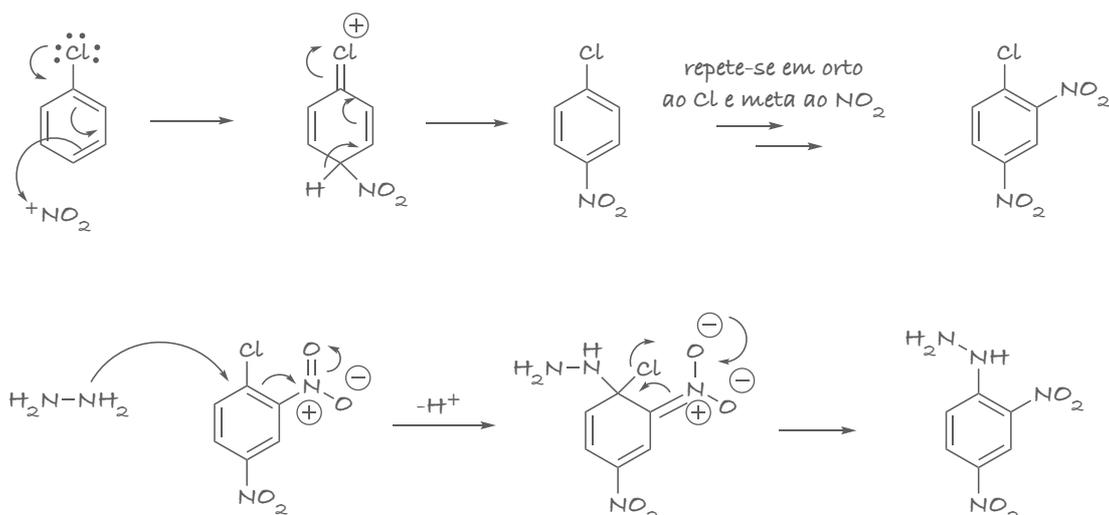
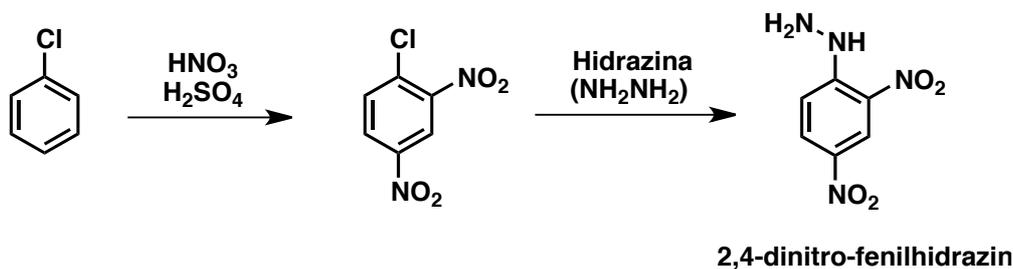
20. Sugira o mecanismo para a reação a seguir:



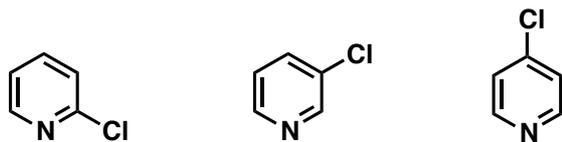
O ataque da amina ocorre em para, assim o intermediário é melhor estabilizado pelo grupo retirador C(O)R. Em orto a estabilização eletrônica seria similar, mas o efeito estérico seria muito maior.



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



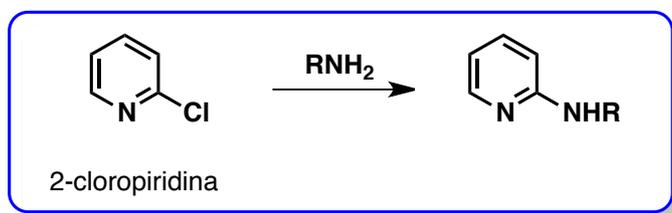
22. Explique a razão de piridinas 2 ou 4 substituídas com GA reagirem por S_NAr e piridinas 3 substituídas não.



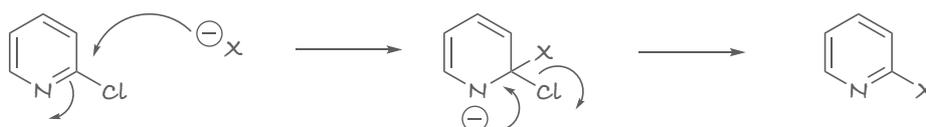
2-cloropiridina

3-cloropiridina

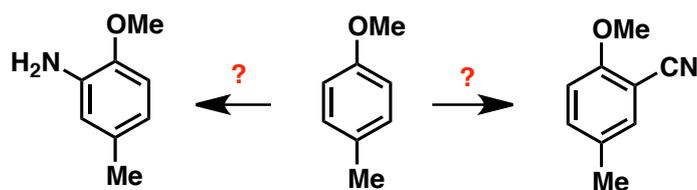
4-cloropiridina



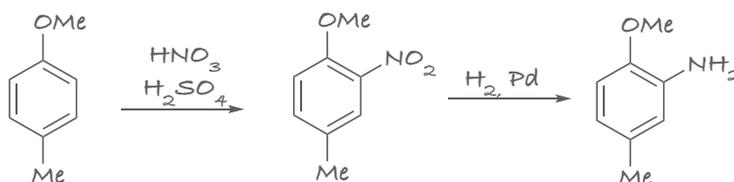
Em uma S_NAr a partir desse tipo de composto, ocorre a formação de intermediário negativo na etapa determinante da velocidade. Em compostos 2 ou 4 substituídos, essa carga é estabilizada por deslocalização, inclusive pelo átomo de N, mais eletronegativo que o carbono. Em substratos 3 substituídos a carga não atinge o nitrogênio.



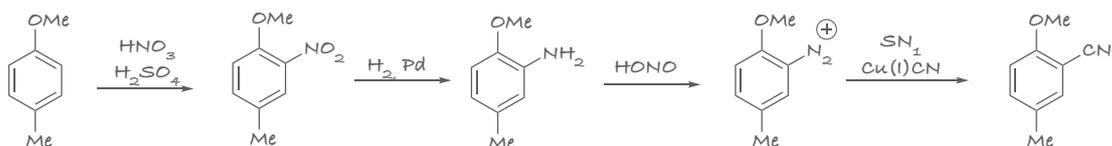
23. Como converter o composto aromático abaixo (centro) nos dois derivados mostrados?



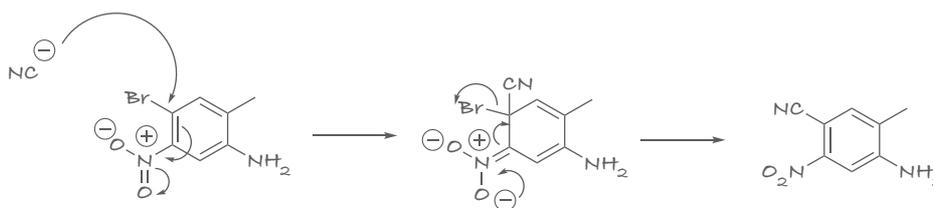
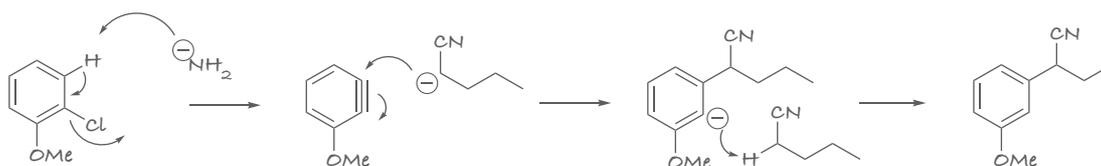
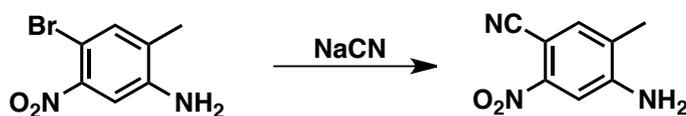
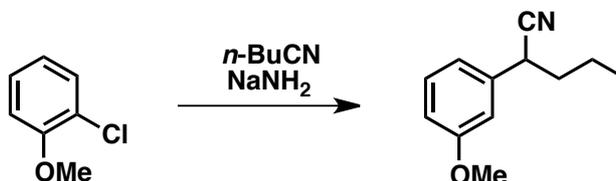
Para obter o primeiro composto pode realizar a $SEAr$ seguida de redução.



Para obter segundo composto, ainda deve-se preparar um sal de diazônio e realizar uma SN .



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



O Nu entra em lugar diferente de onde estava o GA, sugerindo um mecanismo via benzino na primeira reação. Além disso, o substrato não tem grupos retiradores fortes e o meio tem base forte. Na segunda, tem-se grupos retiradores fortes e o Nu entra no lugar exato onde estava o GA (adição-eliminação).

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



(a) Mecanismo adição-Eliminação. Pontue as razões e desenhe o mecanismo.

(b) A primeira reação é a transformação de uma amina em sal de diazônio. Um ótimo GA foi, então, inserido. Esse ótimo GA sai deixando um carbocátion (estranho!) em uma SN.

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



As condições da reação são para formação do benzino (reflita a respeito!). No entanto, com dois substituintes ao lado do GA não há como esse intermediário ser formado.