

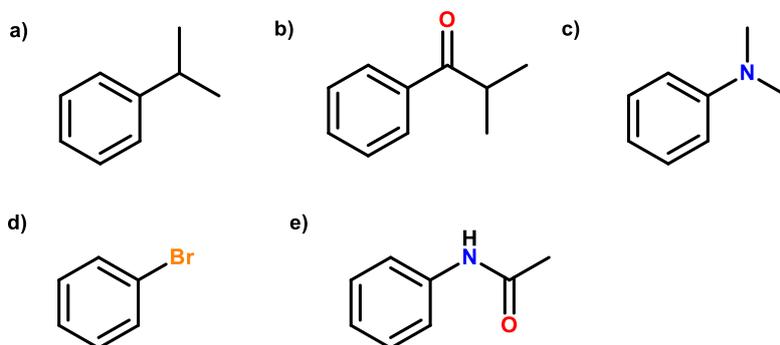
Disciplina: Química Orgânica II

Docente: Prof. Dr. Antônio Aprício da Silva Curvelo

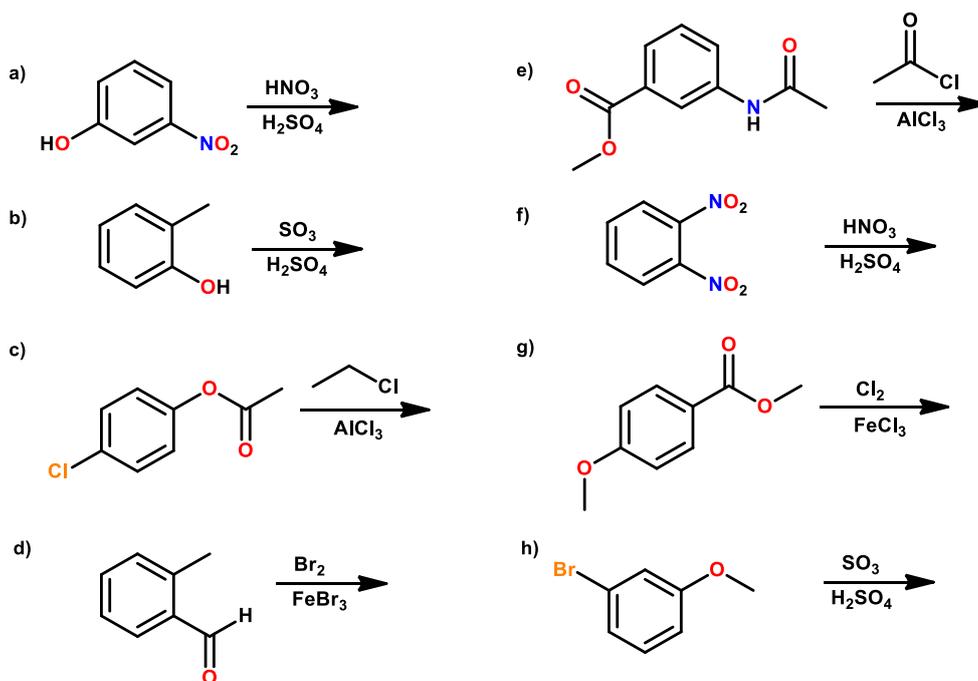
Lista de exercícios - Substituição Eletrofilica Aromática

Reações

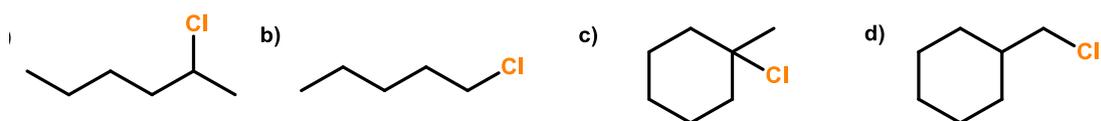
1. Desenhe os produtos formados quando cada composto é tratado com $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ e AlCl_3 .



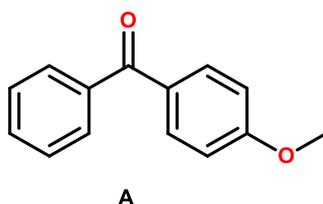
2. Desenhe os produtos de cada reação?



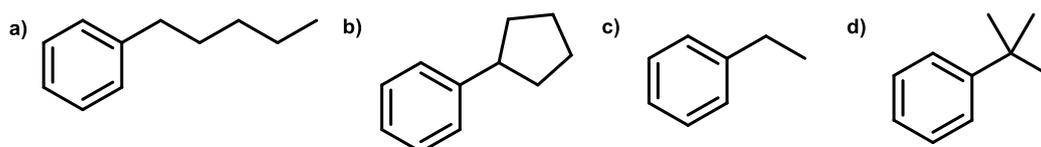
3. Quais produtos são formados quando benzeno é tratado com cada um dos cloretos de alquila e AlCl_3 ?



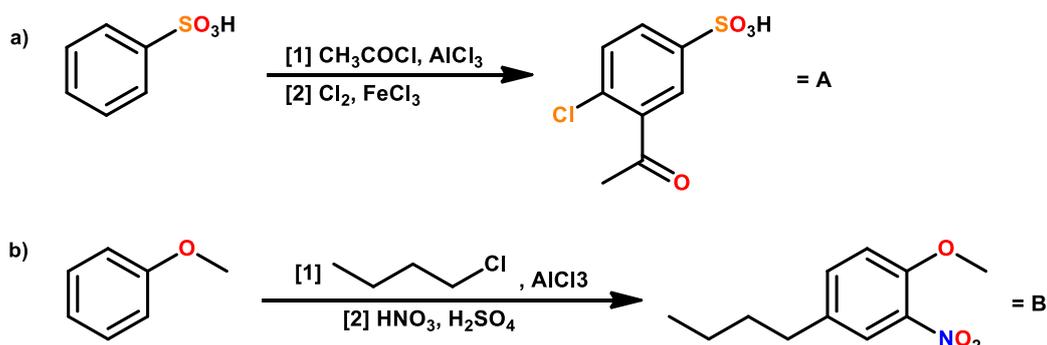
4. Mostre duas rotas diferentes para a cetona **A** usando a acilação de Friedel-Crafts.



5. Embora alguns alquilbenzenos possam ser obtidos por alquilação de Friedel-Crafts e por acilação de Friedel-Crafts seguida por redução, alguns compostos só podem ser preparados por um destes métodos. Qual (is) método (s) pode (m) ser usado (s) para preparar os seguintes compostos a partir do benzeno? Mostre as etapas que você usaria.



6. Explique por que as seguintes reações não formarão os produtos dados. Em seguida, proponha a síntese de **A** a partir do benzeno e de **B** a partir do fenol.

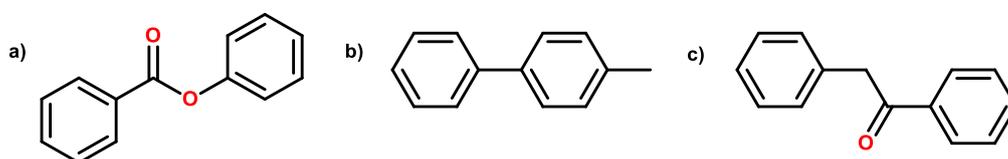


Efeito dos substituintes

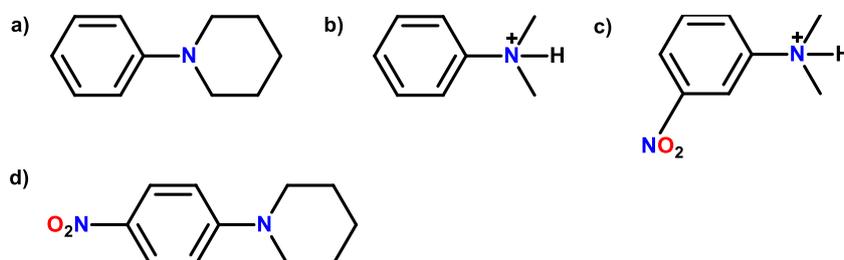
7. Ordene os compostos de cada grupo em ordem de aumento de reatividade em reações de substituição eletrofílica aromática.

- a) $C_6H_5NO_2$, C_6H_6 , C_6H_5OH
- b) C_6H_6 , C_6H_5Cl , C_6H_5CHO
- c) C_6H_6 , $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5NH_2$
- d) C_6H_6 , $C_6H_5CH_2Cl$, $C_6H_5CHCl_2$
- e) $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5CH_2NH_2$

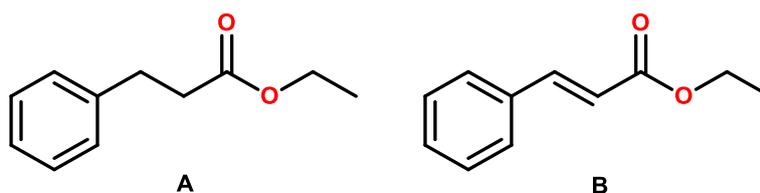
8. Qual anel benzeno de cada composto é mais reativo em uma reação de substituição eletrofílica aromática? Justifique.



9. Para cada benzeno N-substituído, prediga se o composto reage mais rápido, mais lentamente, ou em uma velocidade similar à do benzeno em uma reação de substituição eletrofílica aromática. Desenhe os produtos majoritários formados quando cada caomposto reage com um eletrófilo genérico E^+ .

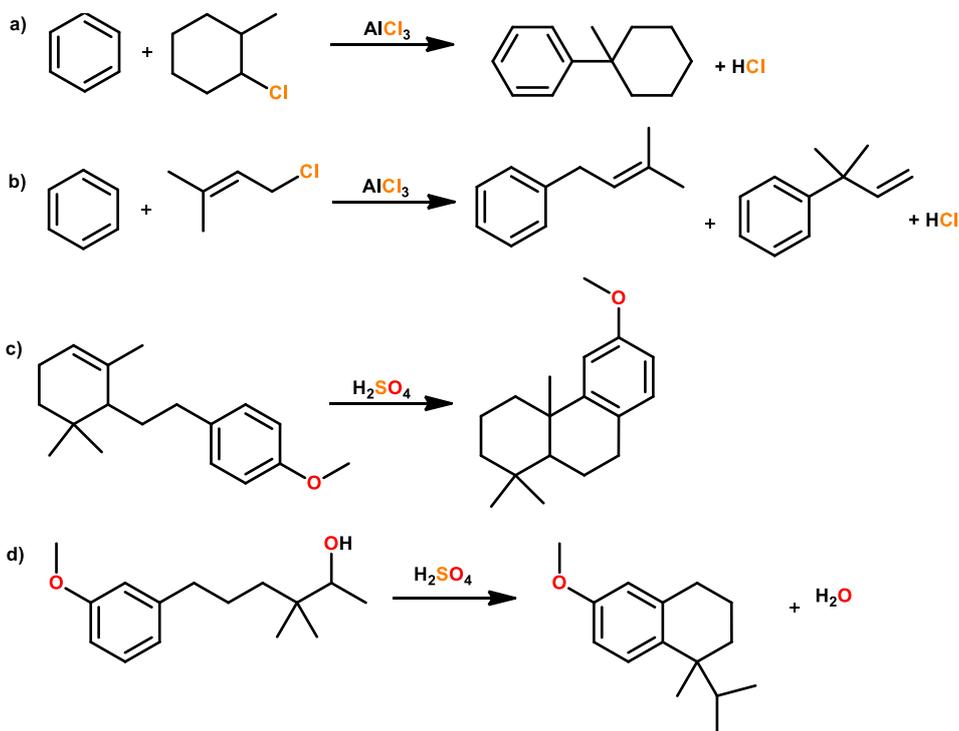


10. Explique a seguinte observação: **A** reage com eletrófilos para fornecer arenos *orto*- e *para*-substituídos, mas **B** reage com eletrófilos para fornecer arenos *meta*-substituídos.

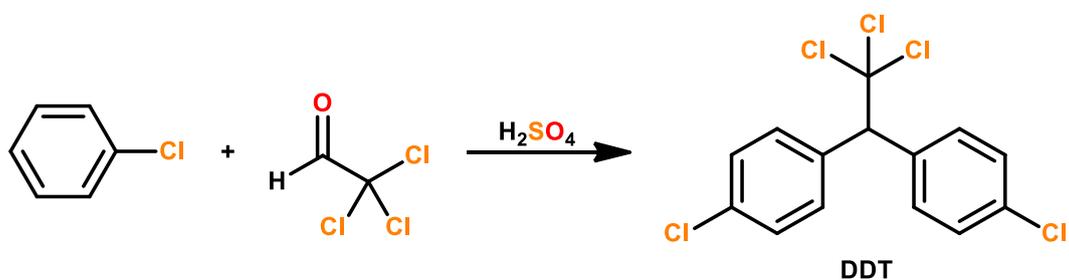


Mecanismos

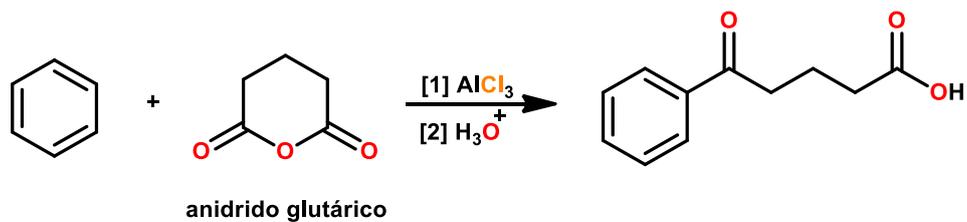
11. Desenhe um mecanismo, passo a passo, para cada reação.



12. Desenhe o mecanismo detalhado para a reação, a qual é utilizada para preparar o pesticida DDT (diclorodifeniltricloroetano).

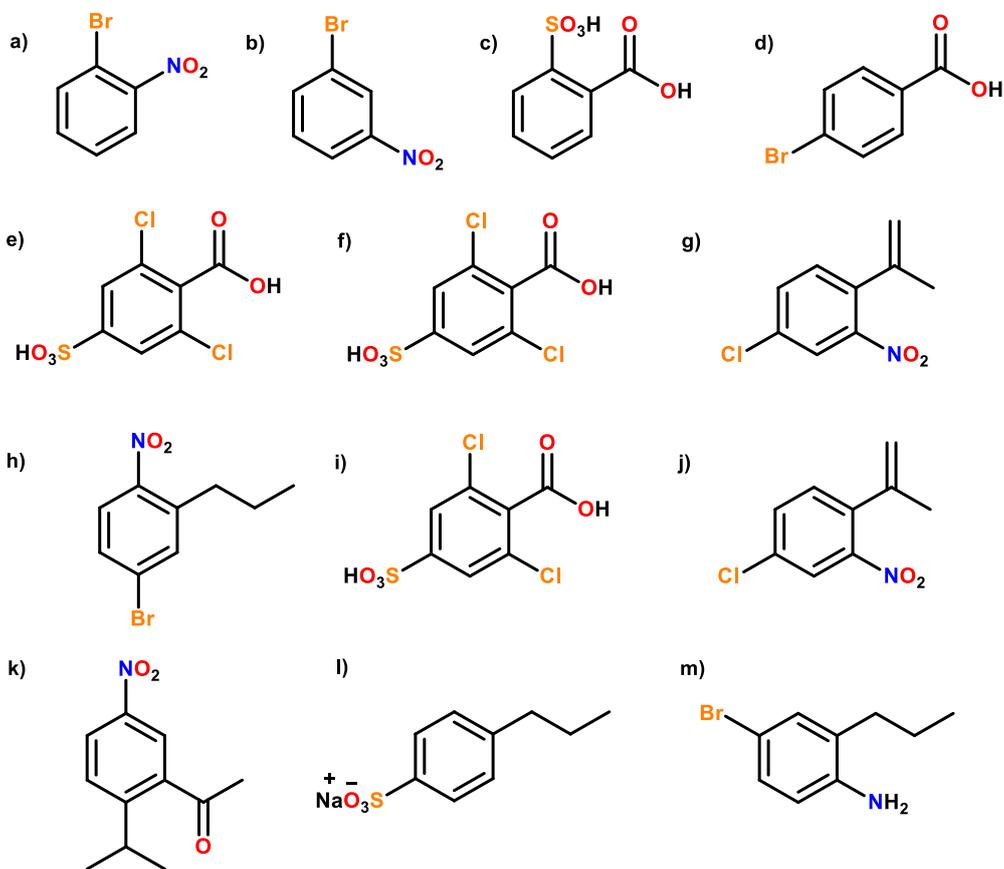


13. O benzeno sofre substituição eletrofílica aromática com anidridos, compostos que possuem a estrutura geral $(\text{RCO})_2\text{O}$, em uma reação que se assemelha à acilação de Friedel-Crafts. Desenhe o mecanismo detalhado para a reação entre benzeno e anidrido glutárico na presença de AlCl_3 .

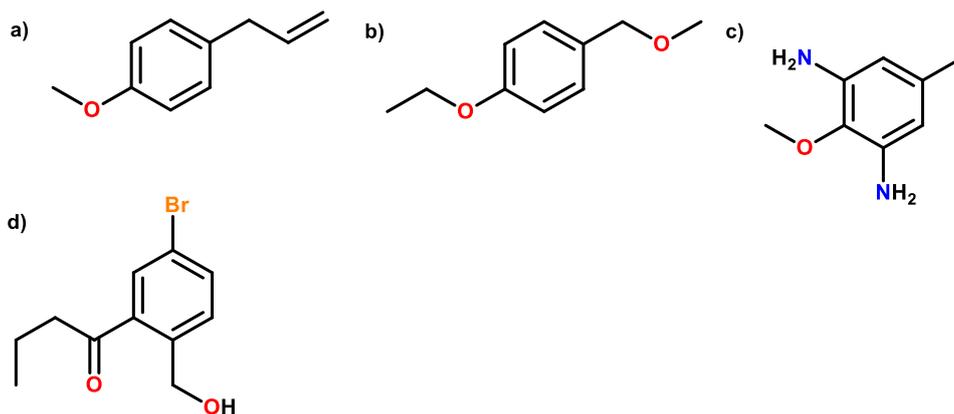


Síntese

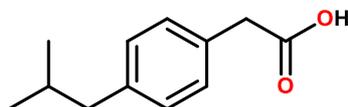
14. Como você sintetizaria os seguintes compostos a partir do benzeno e de quaisquer outros reagentes orgânicos/inorgânicos necessários.



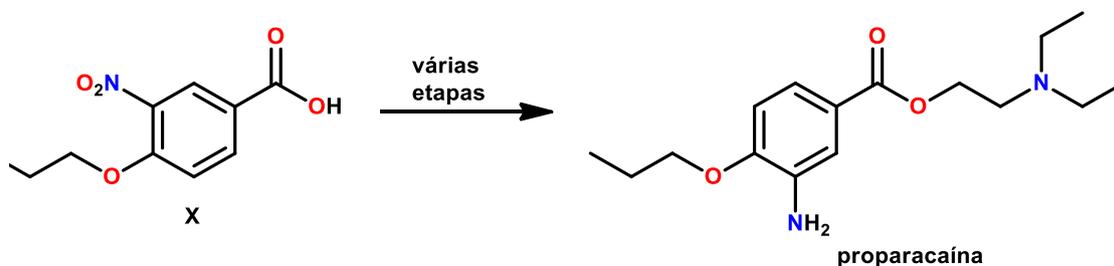
15. Proponha a síntese dos compostos a partir de fenol e quaisquer outros reagentes.



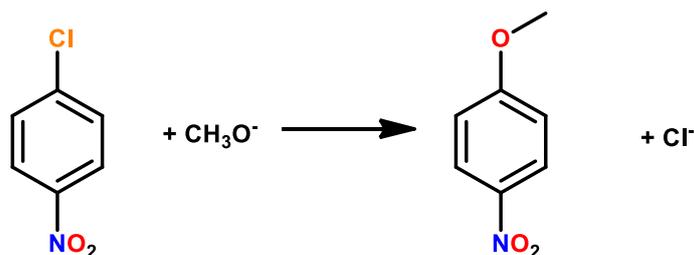
16. Ibufenac, um areno *para*-disubstituído (estrutura abaixo), é um analgésico muito mais potente que a aspirina, porém nunca foi vendido comercialmente por que causa toxicidade ao fígado em alguns testes clínicos. Proponha uma síntese para o ibufenac a partir do benzeno e haletos orgânicos com menos de cinco átomos de carbono.



17. O ácido carboxílico **X** é um intermediário na síntese multietapas da proparacáina, um anestésico local. Proponha a síntese de **X** partindo do benzeno e quaisquer outros reagentes necessários.



18. Embora haletos de alquila sejam normalmente inertes em reações de substituição nucleofílica, haletos de arila que também possuem um grupo nitro *orto* ou *para* ao halogênio sofrem **substituição nucleofílica aromática**, como mostrado neste exemplo.



- a) Tendo em mente que a reação não segue um mecanismo S_N1 ou S_N2 , sugira um mecanismo para este processo.
- b) Explique por que um grupo NO_2 é necessário para que a substituição nucleofílica ocorra.
- c) Explique por que o *m*-cloronitrobenzeno não sofre esta reação.