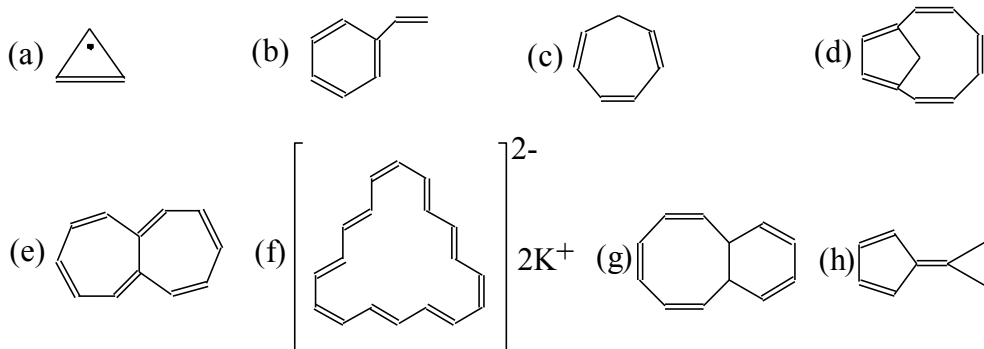


QFL-2349 Reatividade de Compostos Orgânicos II – 2016
Exercícios 04 – Compostos Aromáticos

1. Quais dos compostos abaixo podem ser considerados aromáticos, segundo a regra de Hückel?



2. Prediga o pK_a relativo dos compostos abaixo. Explique.

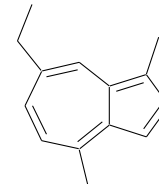
a) Ciclopentadieno, 1,4-ciclo-hexadieno e 1,3-ciclo-hexadieno;

b) ciclopropeno e ciclopropano;

c) tolueno e metilciclo-hexano.

3. Entre 3-bromociclopropeno e bromociclopropano, qual é mais solúvel em água? Por quê?

4. O camazuleno, um composto intensamente azul, é componente de óleos essenciais de várias plantas e possui atividade antiinflamatória. Verifique se azulenos são compostos aromáticos. Mostre estruturas de ressonância deste composto, incluindo as com separação de carga.



5. Mostre a distribuição energética dos orbitais moleculares dos sistemas cíclicos conjugados abaixo e indique se eles são aromáticos ou anti-aromáticos.

a) ciclo-propanil cátion, ânion e radical;

b) ciclobutadieno e seu diânion correspondente;

c) ciclopentadienil cátion, ânion e radical;

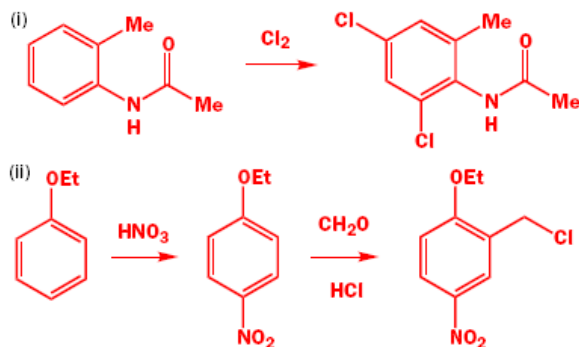
d) ciclo-heptadienil cátion, ânion e radical;

e) ciclooctatetraeno e seu dicâtion correspondente.

6. Desenhe o mecanismo detalhado para estas etapas:



7. Desenhe os mecanismos para as reações e justifique a posição da substituição.

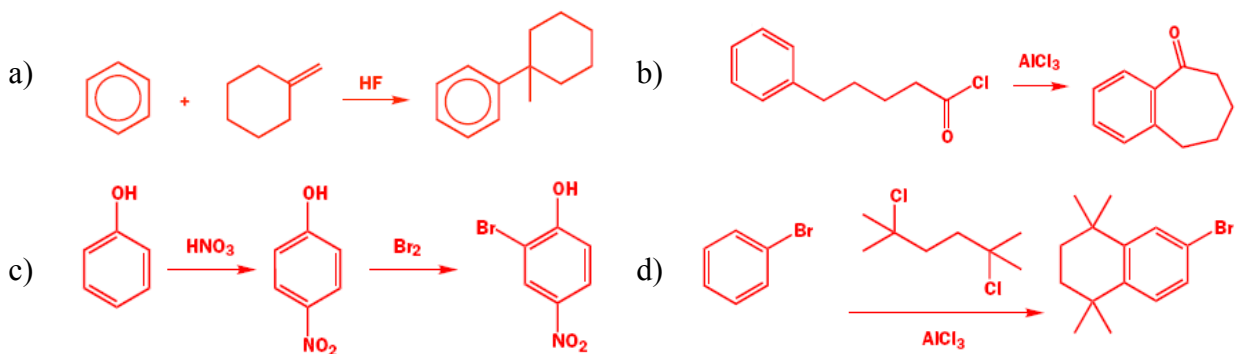


8. Cada um dos compostos abaixo forma um único produto de nitração, quais são suas estruturas? Justifique sua resposta com o mecanismo.

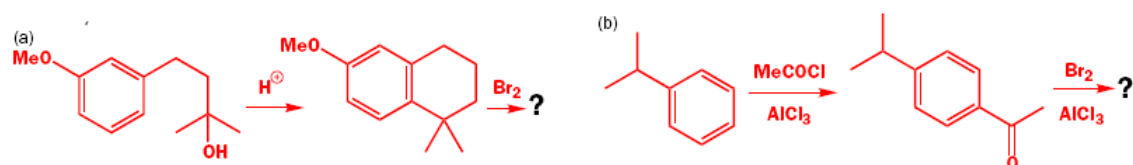


9. Na acilação do benzeno com *t*-BuCOCl são formados, além da cetona esperada, um alquilbenzeno e uma *t*-butil aril cetona *p*-substituída, este último como produto principal. Explique como, e em que ordem, estes produtos são formados.

10. Desenhe os mecanismos para as seguintes reações:

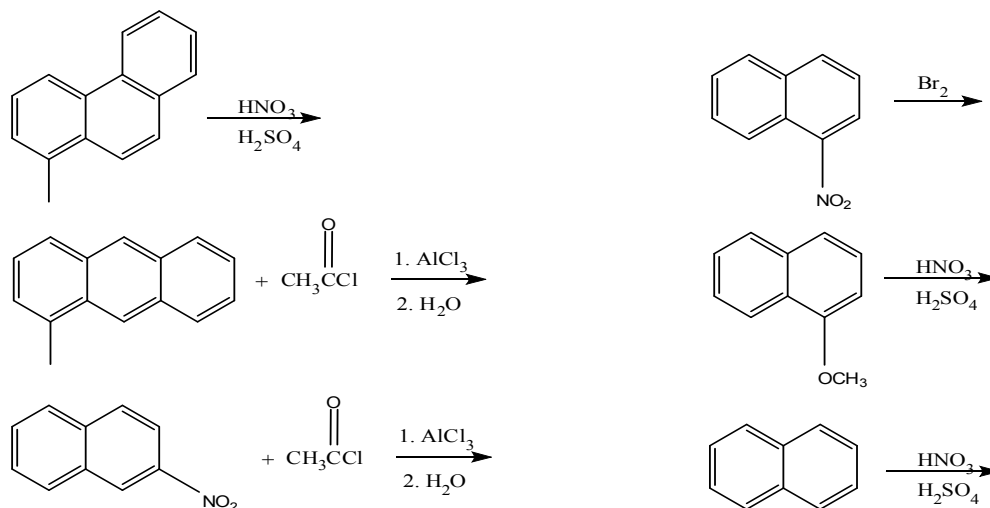


11. Explique a posição de substituição da primeira reação em cada caso e prediga a estrutura do produto final. Porque o ácido de Lewis é necessário na reação de bromação em b e não em a?

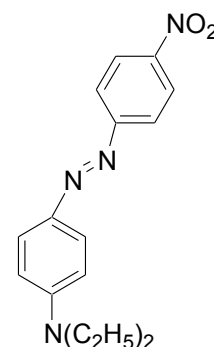


12. A reação de acilação de Friedel-Crafts de naftaleno com cloreto de acetila na presença de tricloreto de alumínio em sulfeto de carbono (CS₂) sob refluxo leva à formação preferencial de metil-1-naftil-cetona. Porém, a mesma reação efetuada em nitrobenzeno sob refluxo fornece, quase exclusivamente, o correspondente composto 2-naftil-substituído. Explique.

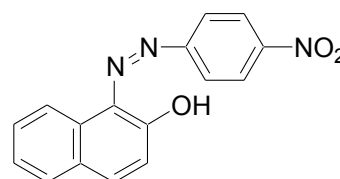
13. Prediga quais são os produtos formados e explique a régio-seletividade das reações abaixo desenhando seus mecanismos detalhadamente.



14. O corante diazo 4-dietilamino-4'-nitro-azobenzeno mostra um espectro de absorção que depende fortemente do solvente utilizado, o que resulta na coloração amarela de soluções deste composto em ciclo-hexano e soluções vermelho escuro em etanol. Mostre a síntese deste composto a partir de benzeno, brometo de etila e reagentes inorgânicos necessários.



15. O corante “Pararot” e derivados é utilizado na indústria têxtil. Mostre a síntese deste composto a partir de β-naftol, benzeno e reagentes inorgânicos necessários.



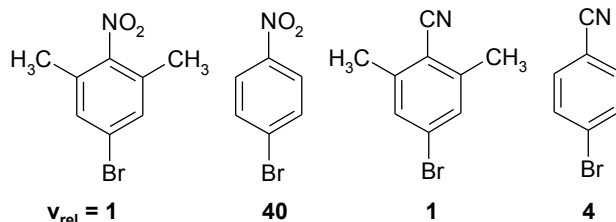
16. As reações de S_NAr, com compostos aromáticos ativados, ocorrem por um mecanismo de adição-eliminação.

a) Formule o mecanismo, considerando as características de compostos aromáticos ativados (DICA: utilize estruturas de ressonância!).

b) O fato de ocorrer substituição *ipso* está relacionado à habilidade dos possíveis grupos de partida (GP) do intermediário formado. Entretanto, a velocidade global da reação está pouco relacionada à qualidade do GP. Explique.

c) Discuta as diferenças entre os mecanismos de S_NAr e S_N2 em carbonos saturados.

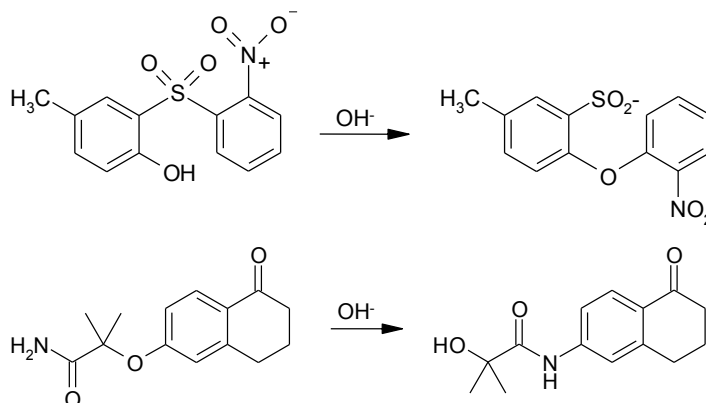
17. Abaixo, foram dadas as velocidades relativas (v_{rel}) respectivas a reação de certos bromobenzenos com MeO^- . Explique, considerando o mecanismo envolvido e os produtos formados, a relação entre os substituintes do anel aromático e v_{rel} .



18. A reação de 2,4-dinitroclorobenzeno (DNClB) com diferentes nucleófilos (Nuc) apresenta as constantes de velocidade (k) expostas abaixo, para cinéticas com ordem um tanto na $[DNClB]$ quanto na $[Nuc]$. Com base no mecanismo apropriado de S_NAr , explique a relação entre velocidade de reação e natureza do Nuc, dando ênfase à diferença entre as velocidades observadas para a reação com PhO^- , MeO^- e PhS^- .

Nuc	$PhNH_2$	PhO^-	MeO^-	$(CH_2)_5NH$	PhS^-
$k (10^4 M^{-1} min^{-1})$	<0,05	0,72	2,2	4,48	1300

19. Proponha um mecanismo para os *Rearranjos de Smiles* propostos abaixo (DICA: utilize o mecanismo para S_NAr !).

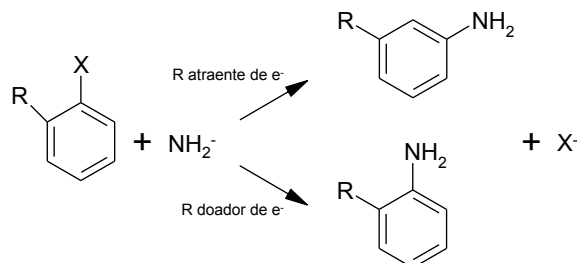


20. É sabido que a reação de halobenzenos com amideto de potássio (KNH_2) em amônia líquida, gerando anilina, ocorre por um mecanismo de eliminação-adição, com a formação de um intermediário capaz de reagir com dienos para formar produtos de Diels-Alder.

a) Formule o mecanismo de S_NAr , para compostos aromáticos não-ativados, dando destaque para intermediários cruciais da reação.

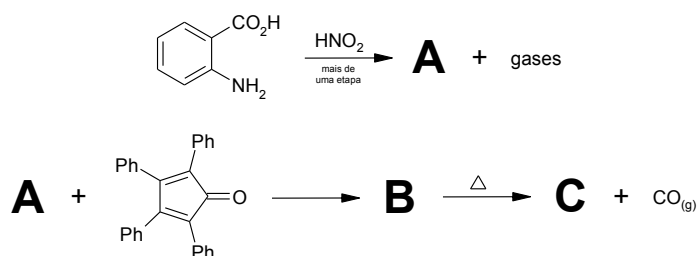
b) Tendo-se em mente a ordem de eletronegatividade de halogênios ($F > Cl > Br > I$) e a facilidade de saída do haleto como grupo de partida ($I > Br > Cl > F$), explique a ordem de reatividade $Br > I > Cl >> F$ frente a S_NAr por eliminação-adição, utilizando como base o mecanismo proposto no item anterior.

21. Halobenzenos-*orto*-substituídos, com substituintes atraentes de elétron, fornecem produtos *meta*-substituídos quando da reação em $\text{KNH}_2/\text{NH}_3(\text{liq.})$, enquanto que com substituintes doadores de elétron há a formação do produto *orto*-substituído (ver abaixo). Explique tal fato, com base no mecanismo de $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ por eliminação-adição para compostos aromáticos não-ativados (DICA: utilize estruturas de ressonância!).



22. Sais de diazônio (ArN_2^+) não-substituídos reagem com base para formar fenol, com uma velocidade superior a de sais de diazônio *para*-substituídos, nas mesmas condições de reação e independentemente do caráter do substituinte (doador ou atraente de elétron). Explique por que isso ocorre, com base em um mecanismo detalhado e utilizando especificamente os grupos $-\text{NO}_2$ e $-\text{OMe}$ como substituintes (DICA: utilize estruturas de ressonância!).

23. Proponha as estruturas para o intermediário **A** e **B** e para o produto final **C**, formados nas reações abaixo. Sabe-se que (i) a reação de 1 eq. de ácido *o*-aminobenzóico produz 1 eq. de **A** e 2 eq. de gases, (ii) que a formação de **C** também é acompanhada pela emissão de gás, (iii) que a primeira reação passa pela formação de um intermediário crucial, e (iv) que há evidências de que compostos orgânicos semelhantes ao produto **C** exibem atividade carcinogênica.



24. Mostre a preparação de 2,4-dinitrofenilhidrazina (um reagente utilizado para a identificação de compostos carbonílicos) a partir de benzeno e reagentes inorgânicos necessários (DICA: a seqüência envolve tanto reações de $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ quanto de $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$).