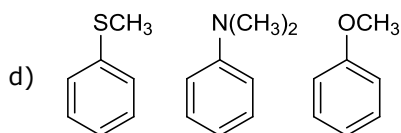
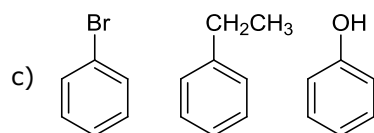
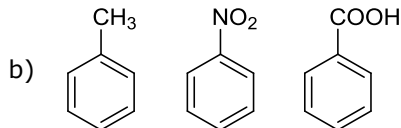
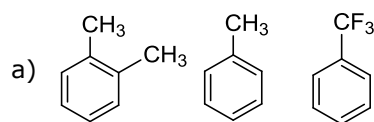


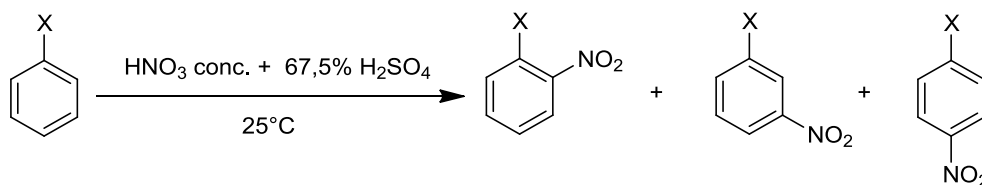
QFL 1322 – Reatividade de Compostos Orgânicos – 2015

Lista 08 – Substituição Eletrofílica Aromática

1. Ordene os anéis benzênicos em ordem decrescente de reatividade frente à substituição eletrofílica aromática. Justifique.



2. Analise os dados a seguir:

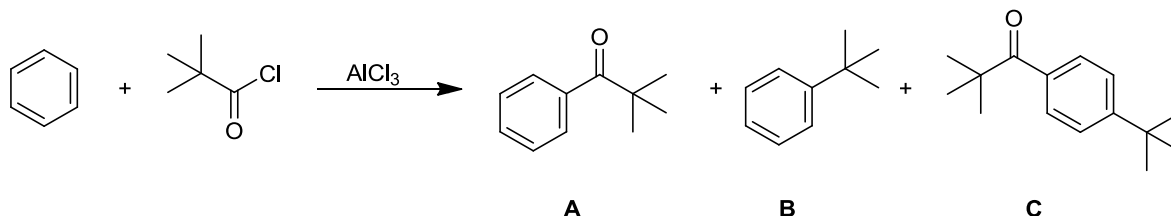


Composto	Produtos formados (%)			Velocidade de nitração (Relativa ao benzeno)
	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	
PhF	13	0,6	86	0,18
PhCl	35	0,9	64	0,064
PhBr	43	0,9	56	0,06
PhI	45	1,3	54	0,12

a) A nitração dos compostos indicados é mais lenta que a nitração do benzeno, indicando que os halogênios são substituintes desativadores do anel aromático frente à S_EAr . Então por que, de acordo com os dados experimentais mostrados, são orientadores *orto-para*? Justifique mostrando estruturas de ressonância.

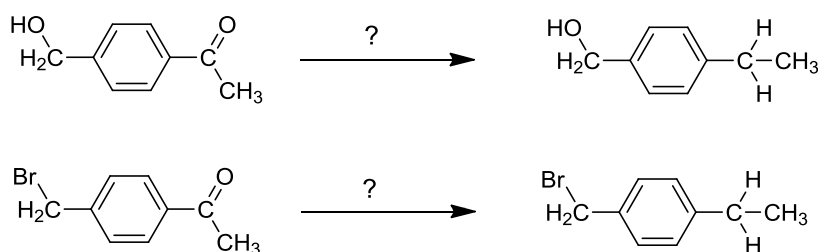
b) Por que o percentual de nitração na posição *orto* aumenta conforme é variado o substituinte halogênio de flúor para iodo?

3. A acilação de Friedel-Crafts de benzeno com cloreto de 2,2-dimetilpropanoíla ($t\text{-BuCOCl}$) e AlCl_3 , em certas condições experimentais, leva à formação do produto esperado t -butilfenil cetona (**A**), juntamente com t -butilbenzeno (**B**). Porém, tanto **A** quanto **B** são obtidos em pequena quantidade, pois o produto principal desta reação é a t -butil-4- t -butilfenil cetona (**C**).

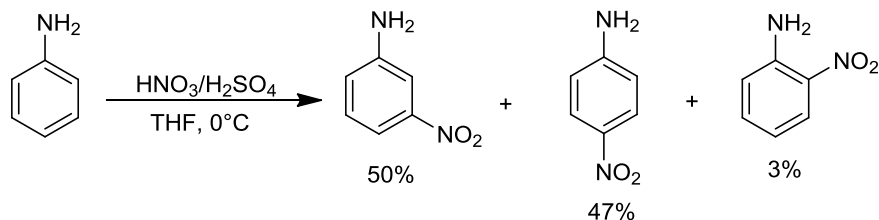


Explique a formação destes produtos. Por que **C** é o produto majoritário? Qual é a ordem de entrada dos substituintes em **C**?

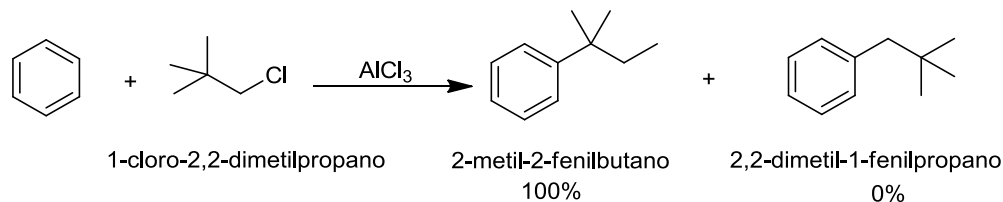
4. A redução de Wolff-Kishner e Clemmensen são utilizadas para reduzir cetonas arílicas e alquílicas aos alcanos correspondentes. Qual das duas condições seria melhor para cada uma das reações abaixo? Explique.



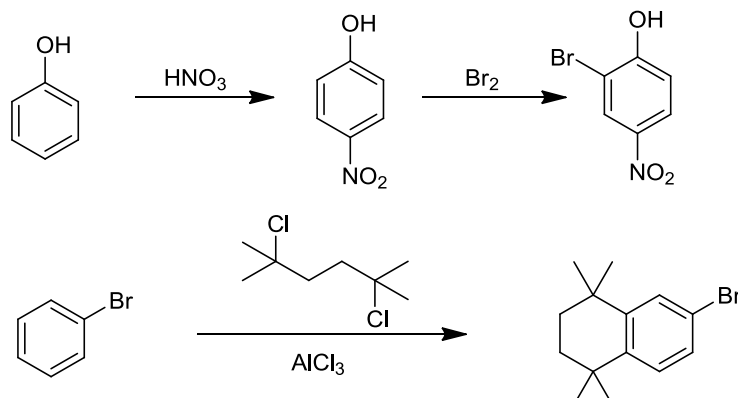
5. A nitração direta da anilina leva aos seguintes produtos. Explique este resultado.



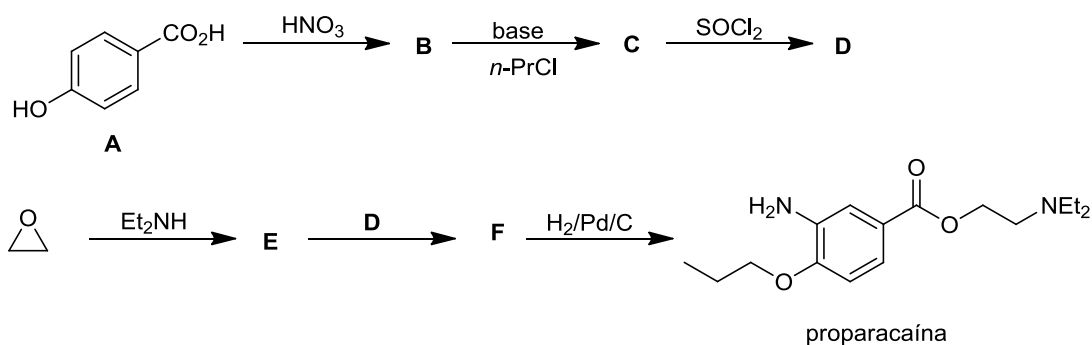
6. Proponha um mecanismo que justifique o seguinte resultado, e sugira uma rota sintética para obter o 2,2-dimetil-1-fenilpropano.



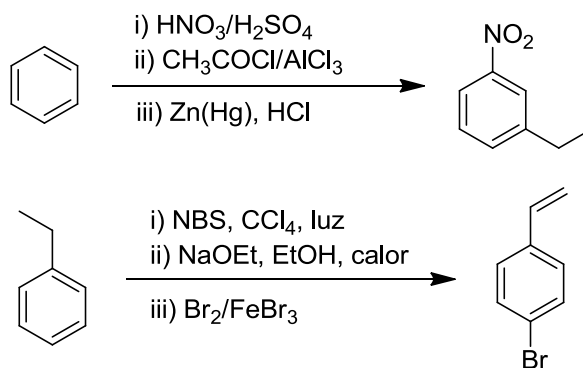
7. Mostre o mecanismo para as reações abaixo e explique as posições das substituições.



8. O anestésico local proparacaína é preparado através da sequência de reações mostrada a seguir. (a) Deduza a estrutura dos produtos **B**, **C**, **D**, **E** e **F**. (b) Proponha um mecanismo detalhado para a primeira etapa. (c) Explique a formação preferencial do produto **B** indicando o(s) outro(s) produto(s) que poderia(m) ser formado(s) nesta reação.



9. As duas sínteses abaixo fracassam. Explique o que está errado em cada uma.



10. Proponha um mecanismo para as transformações mostradas abaixo, explicando a diferença de reatividade da anilina em cada caso.



11. Mostre o mecanismo de formação do sal de diazônio obtido a partir de anilina e de sua decomposição em meio aquoso.

12. Mostre um caminho sintético eficiente para a preparação de cada um dos compostos abaixo, utilizando-se sais de diazônio e grupos de proteção removíveis quando for necessário. Use como material de partida o benzeno e reagentes inorgânicos e haletos de alquil e acila necessários, evitando a necessidade de separação de isômeros *orto* e *para*.

a) 1,3,5-tribromobenzeno; b) 1,3-dicianobenzeno; c) 3-bromo-4-fluorotolueno;
d) 1,5-dibromotolueno.

13. Mostre como cada composto abaixo pode ser sintetizado a partir do benzeno.

