

Reação de Substituição nos Aromáticos

1 HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

1.1. Definição

Hidrocarbonetos aromáticos são os que possuem **um ou mais anéis benzênicos** (ou aromáticos) em sua molécula.

O benzeno (anel benzênico ou aromático) é representado da seguinte maneira:

Benzeno

2 REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NOS AROMÁTICOS

2.1. As substituições aromáticas mais importantes

• halogenação:
$$H$$
 + Cl_2 $FeCl_3$ + H Cl

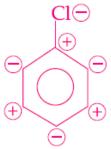
Hidrocarboneto
aromático

• alquilação de Friedel-Crafts:

• acilação de Friedel-Crafts:

2.2. Influência de um grupo já presente no anel

a) Certos grupos denominados **ativantes** e **orto-para-dirigentes** facilitam a reação e orientam a entrada de um segundo grupo para as posições orto e para.



Substituição Eletrófila (-) Subst. na posição (-) orto/para

$$-NH_2 > -OH > -O-R > -NH-C-R > - \bigcirc > -R \text{ (alquila)}$$

b) Outros grupos **desativantes** e **meta-dirigentes** dificultam a reação e orientam a entrada de um segundo grupo para a posição meta.

Subst. na posição ⊝ (meta)

$$-N \stackrel{O}{\underset{O}{=}} > -NR_3 > -C \equiv N > -C \stackrel{O}{\underset{OH}{=}} e$$

$$-C \stackrel{O}{\underset{OR}{=}} > -S \stackrel{O}{\underset{OH}{=}} -OH > -C \stackrel{O}{\underset{H}{=}} e \quad -C \stackrel{O}{\underset{R}{=}} 0$$

EXERCÍCIOS DE APLICAÇÃO

- 01 (Unicamp-SP) Um dos átomos de hidrogênio do anel benzênico pode ser substituído por CH₃, OH, Cℓ ou COOH.
- a) Escreva as fórmulas e os nomes dos derivados benzênicos obtidos por meio dessas substituições.
- b) Quais desses derivados têm propriedades ácidas?
- **02 (UCS-RS)** Assinale a alternativa que representa, respectivamente, a função orgânica dos compostos apresentados em cada uma das seguintes informações:
- o gás dos isqueiros é representado por:

H₃C - CH₂ - CH₂ - CH₃

• nas farmácias, encontramos um excelente solvente de gorduras cuja fórmula é:

• o composto é usado na fabricação de detergentes:

$$C_{12}H_{25}$$
 \longrightarrow SO_3H

- a) ácido carboxílico, cetona e hidrocarboneto.
- b) butano, éster e ácido carboxílico.
- c) hidrocarboneto, éter e ácido sulfônico.
- d) butano, etoxietano e ácido sulfúrico.
- e) hidrocarboneto, hidrocarboneto e ácido.
- 03 (UFPB-PB) Os produtos principais das reações

$$H$$
+ HNO₃
 H_2SO_4 (conc.)

$$+ Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3}$$

são, respectivamente:

- a) tolueno, nitrobenzeno e clorobenzeno.
- b) 1,3-diclorobenzeno, ácido benzenossulfônico e hexaclorobenzeno.
- c) 1,3-dimetilbenzeno, 1,4-dinitrobenzeno e 1,3-diclorobenzeno.
- d) 1,3,5-trimetilbenzeno, nitrobenzeno e 1,3,5-triclorobenzeno.
- e) clorobenzeno, nitrobenzeno e hexaclorobenzeno.

04 (UEL-PR) Considere a reação de substituição:

$$\begin{array}{c} H \\ \hline \\ \hline \\ \end{array} + I - CH_3 \xrightarrow{\text{cat.}} \begin{array}{c} CH_3 \\ \hline \\ \end{array} + HI$$

na reação o I-CH₃ for substituído por I-C₂H₅, obter-se-á:

- a) tolueno.
- b) naftaleno.
- c) etilbenzeno.
- d) o-etiltolueno.
- e) p-etiltolueno.

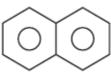
05 Na reação:

$$CH_3$$
 Cl_2 CH_2 Cl_2 CH_2

o mecanismo é:

- a) adição nucleófila.
- b) substituição nucleófila.
- c) substituição eletrófila.
- d) adição eletrófila.
- e) substituição por radical livre.

06 (Mackenzie-SP) Do naftaleno, que é a matéria-prima das bolinhas de naftalina usadas para matar traças e tem fórmula estrutural



é correto dizer que:

- a) apresenta cadeia carbônica alicíclica.
- b) assim como o benzeno, sofre mais facilmente reações de adição.
- c) tem fórmula molecular C₁₂H₁₂.
- d) os carbonos que o formam são com ligações simples
- e) é um hidrocarboneto aromático, portanto de cadeia estável, sofrendo preferencialmente reações de substituição.

07 (ITA-SP) Considere os compostos orgânicos:

(II)
$$H_2C = C - (CH_2)_3 - CH_3$$

 CH_3

(III)
$$H$$
 H H $C - CH_3$ $C - CH_3$ H H H

Qual das afirmações é verdadeira?

- a) (II) é isômero de (III).
- b) Reagindo (II) com C ℓ_2 , poderemos ter uma reação de substituição.
- c) Reagindo (III) com C ℓ_2 , poderemos ter um reação de substituição.
- d) (I) recebe o nome de 3-metilpentano.
- e) Não temos nenhum composto aromático.
- 08 Complete as reações de substituição do benzeno com os seguintes compostos, na presença de cloreto de alumínio como catalisador:
- a) cloreto de propila.
- b) brometo de etila.
- c) cloreto de etanoíla.
- 09 Na reação abaixo, qual o mecanismo?

$$+ Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} + HFeBr_4$$
 $+ Br Br$

- a) Substituição eletrofílica.
- b) Adição nucleofílica.
- c) Substituição nucleofílica.
- d) Radicais livres.
- e) Adição eletrofílica.

10 Complete as reações

a) Alquilação de Friedel-Crafts

$$H + H_3C - Cl \xrightarrow{AlCl_3}$$

b) Acilação de Friedel-Crafts

11 (Unimes-SP) As reações:

$$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$$

$$H_3C-CH=CH_2+HCl\rightarrow H_3C-CHCl-CH_3$$

$$H_3C - CH_2 - OH \xrightarrow{H_2SO_4} H_2C = CH_2 + H_2O$$

são, respectivamente, reações de:

- a) adição, eliminação, substituição.
- b) eliminação, substituição, adição.
- c) adição, substituição, eliminação.
- d) eliminação, adição, substituição.
- e) substituição, adição, eliminação.

12 (FCC-SP) A reação de benzeno com cloreto de metila, em presença de $A\ell C\ell_3$ (catalisador), produz tolueno. Em processo semelhante, a reação de benzeno com cloreto de isopropila deverá produzir:

b)
$$\bigcirc - \stackrel{H}{\bigcirc} - CH_3$$

e)
$$C-CH_3$$
 CH_2

13 (FCC-SP) DDT, representado pela fórmula:

pode ser obtido por meio da reação entre monoclorobenzeno e aldeído tricloroacético.

O outro produto da reação deve ser:

- a) H₂
- b) O₂
- c) HCℓ
- d) H₂O
- e) H₃C Cℓ

14 (FUVEST-SP) A polimerização do acetileno produz um hidrocarboneto aromático (benzeno), que reage com ácido sulfúrico, fornecendo um ácido. O sal de sódio desse ácido pode ser usado para a produção de fenol. Representar as equações das reações do benzeno com ácido sulfúrico, e o produto dessa reação com NaOH.

15 Classifique as equações das reações:

a)
$$\bigcirc$$
 + HNO₃ $\stackrel{\text{H}_2\text{SO}_4}{\longrightarrow}$ \bigcirc $\stackrel{\text{NO}_2}{\longrightarrow}$ + H₂O

b)
$$H_3C - CH - CH_3 \xrightarrow{Al_2O_3} H_3C - CH = CH_2 + H_2O$$

OH

c)
$$+ 3Cl_2 \xrightarrow{luz} \xrightarrow{H} \xrightarrow{Cl} \xrightarrow{H} \xrightarrow{H} (BHC)$$

16 (Fuvest-SP) Fenol (C₆H₅OH) é encontrado na urina de pessoas expostas a ambientes poluídos por benzeno (C₆H₆). Na transformação do benzeno em fenol ocorre:

- a) substituição no anel aromático.
- b) quebra na cadeia carbônica.
- c) rearranjo no anel aromático.
- d) formação de cicloalcano.
- e) polimerização.

17 (FCC-SP) Examinando a sequência de reações a seguir

$$H_3C - CH_2Cl + AlCl_3 \rightarrow AlCl_4 + H_3C - CH_2^+$$

$$H_3C-CH_2^++\bigcirc\longrightarrow\bigcirc C-CH_3+H_2^+$$

$$H^+ + AlCl_4^- \rightarrow HCl + AlCl_3$$

conclui-se que a espécie química catalisadora é:

- a) $H_3C-CH_2C\ell$
- b) A ℓ C ℓ_3
- c) A ℓ C ℓ_4
- d) H₃C-CH₂⁺
- e) H⁺

18 (UEC-CE) A equação geral

$$\bigcirc -H + C - R \xrightarrow{AlCl_3} \bigcirc -C - R + HCl$$

representa:

- a) a hidrólise do benzeno.
- b) a desidratação do cloreto de ácido.
- c) a halogenação do benzeno.
- d) a formação de uma cetona aromática.

19 (UFU-MG) O benzeno, embora seja um excelente solvente orgânico, é desaconselhável o seu emprego como tal, por ser cancerígeno.

Por isso, usam-se com mais frequência seus derivados, por serem menos agressivos e, além disso, poderem servir como matéria-prima para outras sínteses. O esquema de reação abaixo mostra um caminho para a síntese de um desses derivados:

A afirmação correta é:

- a) a equação representa um processo de preparação de ácidos carboxílicos com aumento da cadeia carbônica.
- b) o composto X é um hidrocarboneto aromático.
- c) temos um exemplo típico de acilação de Friedel-Crafts.
- d) o composto X é um cloreto de alquila.
- e) o composto X é um fenol.

20 Várias substâncias aromáticas são empregadas como medicamentos, possuindo atividades anestésica e analgésica, como o Ibuprofen representado a seguir:

Sobre essa substância considere as seguintes proposições

- I) É um derivado dissubstituído do benzeno na posição para.
- II) A sua molécula apresenta dois átomos de carbono Assimétricos.
- III) Reage com hidróxido de sódio.
- IV) A sua molécula é quiral.

Estão corretas:

- a) somente I, III e IV.
- b) somente II e IV.
- c) somente I, II e IV.
- d) somente II e III.
- e) todas as proposições.

21 (U. Federal de Passo Fundo-RS) Analise as seguintes reações:

- 1) fenol + cloro
- 2) nitrobenzeno + cloro

Os prováveis produtos de maior rendimento resultantes dessas reações são, respectivamente:

- a) ortoclorofenol; ortocloronitrobenzeno.
- b) metaclorofenol; paracloronitrobenzeno.
- c) metaclorofenol; metacloronitrobenzeno.
- d) paraclorofenol; ortocloronitrobenzeno.
- e) paraclorofenol; metacloronitrobenzeno.

22 (Ufes-ES) Em relação aos grupos -Br e -NO2, quando ligados ao anel aromático, sabe-se que:

- o grupo -Br é orto-para-dirigente;
- o grupo -NO₂ é meta-dirigente.

Assim, na formação do composto possivelmente ocorreu:

- a) bromação do nitrobenzeno.
- b) bromação do tolueno.
- c) nitração de bromobenzeno.
- d) nitração de brometo de benzila.
- e) redução de 1-bromo-4-aminobenzeno.

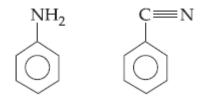
23 (Mackenzie-SP) No sistema de equações a seguir, as substâncias A e B são, respectivamente:

- a) metano e bromo-metano
- b) etano e bromo-etano
- c) eteno e bromo-etano
- d) propeno e 2-bromo-propeno
- d) eteno e etino
- **24 (EEM-SP)** Sabendo-se que alguns monoderivados do benzeno dirigem o substituinte principalmente para as posições orto e para, e outros monoderivados do benzeno dirigem-no para a posição meta, indique os produtos das seguintes equações de reação:
- a) tolueno + $Br_2 \rightarrow$
- b) nitrobenzeno + $Br_2 \rightarrow$
- c) ácido bezeno sulfônico + $C\ell_2 \rightarrow$

25 (UC. Dom Bosco-MS) A nitração de tolueno, realizada em condições brandas, produz dois produtos mononitrados (a e b) e um dinitrado (c). Em condições mais enérgicas o produto trinitrado (d) também é obtido. As estruturas dos produtos obtidos são:

produtos obtidos são:				
	a	ь	С	d
a)	CH ₃ NO ₂	CH ₃	CH ₃ NO ₂	O ₂ N NO ₂ NO ₂
b)	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃ NO ₂	O ₂ N NO ₂
c)	CH ₃	CH ₃	O ₂ N NO ₂	O ₂ N NO ₂
d)	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃ O ₂ N NO ₂	O ₂ N NO ₂
e)	CH ₂ NO ₂	CH ₃	CH ₂ NO ₂	CH ₂ NO ₂ NO ₂

26 Em relação aos compostos abaixo



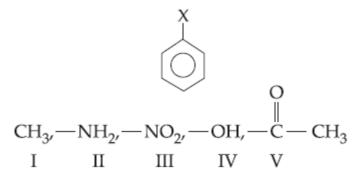
Pode-se afirmar que:

- a) o -NH₂ para reações de substituição eletrofílica é orto-para-dirigente.
- b) o -NH₂ para reações de substituição eletrofílica é meta-dirigente.
- c) o -CN para reações de substituição eletrofílica é orto-para-dirigente.
- d) o -CN para reações de substituição eletrofílica é meta ou para-dirigente.
- 27 Para a nitração de compostos aromáticos, usa-se uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico concentrados. Quando se misturam os dois ácidos, ocorre a seguinte reação:

$$2 H_2SO_4 + HNO_3 \rightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 2 HSO_4^-$$

Na reação, o HNO₃ é:

- a) oxidante.
- b) redutor.
- c) ácido.
- d) base.
- 28 (U. de Passo Fundo-RS) No que se refere às reações orgânicas de substituição, a afirmativa incorreta é:
- a) a existência da ressonância é um fator que justifica a predominância de reações de substituição no anel benzênico.
- b) as reações de substituição podem se dar através de três mecanismos: via radical livre, substituição eletrofílica e substituição nucleofílica.
- c) nas reações de substituição em alcanos com três ou mais carbonos, sempre se obtém uma mistura de isômeros.
- d) nas reações de substituição, o anel benzênico não permanece com a sua estrutura.
- e) os cicloalcanos podem sofrer reações de substituição via radical livre.
- 29 Considere o benzeno monossubstituído, onde X poderá ser:



- a) I, III, V.
- b) II, III, IV.
- c) III, IV, V.
- d) I, II, IV.
- e) I, IV, V.

- **30 (Fuvest-SP)** Na reação do tolueno com o cloro, obteve-se um composto monoclorado. Admitindo-se que tenha ocorrido reação de substituição no núcleo aromático, em quais posições deste núcleo se deram as substituições?
- 31 (PUC-Campinas-SP) Quando o tolueno reage com mistura de ácidos nítrico e sulfúrico concentrados e a quente, deve-se obter:
- a) orto-nitrotolueno.
- b) meta-nitrotolueno.
- c) para-nitrotolueno.
- d) mistura de orto e meta-nitrotolueno.
- e) mistura de orto e para-nitrotolueno.
- 32 A monocloração de fenilamina (anilina) produz:
- a) somente 2-cloroanilina.
- b) somente 3-cloroanilina.
- c) somente 4-cloroanilina.
- d) mistura de 2-cloroanilina e 4-cloroanilina.
- 33 O benzeno reage com H₂SO₄ concentrado, formando o monoderivado (A). Este reage com bromo na presença de ferro, formando o derivado (B).

Dê as fórmulas estruturais dos compostos (A) e (B).

34 (Cesupa) Completando a reação abaixo, tem-se que:

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
+ \cdots \\
A
\end{array}
\xrightarrow{FeBr_3}
\begin{array}{c}
CH_3 \\
+ \cdots \\
Br
\end{array}$$

- a) $A = Br_2$; $B = H_2$
- b) $A = Br_2$; $B = H_2O$
- c) $A = Br_2$; B = HBr
- d) $A = FeBr_3$; B = HBr
- e) A = FeBr₃; B = FeBr₃

35 (UFSM-RS) A obtenção do ácido pícrico, usado como corante pelo seu tom fortemente amarelo e em pomadas contra queimaduras, pode ser representada pela equação:

$$O_{2}N \longrightarrow O_{2}N \longrightarrow O_{2}N \longrightarrow O_{2} + 3 \text{ H}_{2}O$$

2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico)

O processo envolve uma reação de:

- a) substituição nucleofílica.
- b) adição eletrofílica.
- c) substituição eletrofílica.
- d) adição nucleofílica.
- e) eliminação.

36 (FCC-SP) A reação de nitração de fenol poderá fornecer:

- I. mistura de 2-nitrofenol e 4-nitrofenol.
- II. 2,4-dinitrofenol.
- III. 2,4,6-trinitrofenol.

Responda, obedecendo ao código:

- a) somente a afirmativa I é correta.
- b) somente a afirmativa II é correta.
- c) somente a afirmativa III é correta.

- d) somente as afirmativas I e II estão corretas.
- e) todas estão corretas.
- 37 (Unicentro) Quando o tolueno sofre nitração exaustiva, o produto obtido é denominado TNT. É um explosivo muito potente, possuindo várias aplicações, como por exemplo, extração de minérios. A fórmula atribuída a essa substância é:

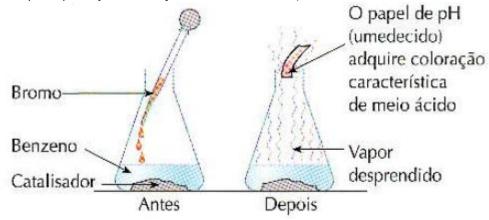
a)
$$O_2N$$
 NO_2 NO_2 NO_2

38 (Fuvest-SP) A equação a seguir representa a preparação de um éter difenílico bromado, que é utilizado no combate a incêndios. O subproduto A é transformado em Br₂, que é reaproveitado no processo.

Qual dos seguintes reagentes pode ser utilizado para transformar diretamente o subproduto A em Br₂?

- a) Brometo de sódio.
- b) Cloreto de sódio.
- c) Cloro.
- d) Éter difenílico.
- e) Clorofórmio.

- 39 Equacione as reações de:
- a) cloração do benzeno.
- b) nitração do benzeno.
- 40 (FUVEST-SP) Equacionar a reação de sulfonação do benzeno, dando o nome do produto orgânico formado.
- 41 Equacione a reação do benzeno com:
- a) cloreto de etila sob catálise de A ℓ C ℓ_3
- b) brometo de acetila sob catálise de FeBr₃
- 42 A que classe funcional (função química) pertence o Produto orgânico obtido na:
- a) alquilação e Friedel-Crafts do benzeno?
- b) acilação de Friedel-Crafts do benzeno?
- 43 Considere a experiência esquematizada a seguir, na qual bromo é adicionado a benzeno (na presença de um catalisador apropriado para que haja substituição no anel aromático):



- a) Equacione a reação que acontece.
- b) Qual é a substância produzida na reação que sai na forma de vapor e chega até o papel indicador de pH, fazendo com que ele adquira cor característica do meio ácido.
- 44 (UFJF-MG) "Um terreno em Mauá (SP), de 160 mil m², em que há 59 prédios onde vivem cerca de 7.500 pessoas, está contaminado por 44 substâncias tóxicas, uma delas cancerígena.

O estado atribuiu a contaminação ao descarte clandestino de resíduos industriais.

No solo, entre as 44 substâncias encontradas, a que oferece mais riscos à saúde é o benzeno – produto cancerígeno. Além dele, há ainda cloro-benzeno, trimetil-benzeno e decano – prejudiciais à saúde se inalados.

Até agora, a Cetesb (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental) examinou apenas os vapores que exalam do solo. A água subterrânea e o ar externo ainda passarão por análise".

(Folha de S.Paulo – 17/8/2001)

Sobre os compostos citados no texto, pede-se:

- a) o número de compostos aromáticos.
- b) a fórmula molecular do trimetil-benzeno.
- c) a classificação da cadeia carbônica do decano quanto ao tipo de ligação e quanto à natureza dos átomos nela presentes.
- d) o nome do produto da reação do benzeno com cloro-metano em presença de AℓCℓ₃.

45 (UFC-CE) As reações orgânicas relacionadas abaixo possibilitam a preparação de compostos de interesse comercial, por exemplo, os protetores solares (a), e a preparação de matéria-prima (b, c) para a fabricação de inseticidas, corantes, pigmentos e antissépticos.

Analise as seguintes afirmativas, relacionadas com as reações X, Y e Z:

- **I.** *X* é uma reação de substituição, caracterizada como alquilação de Friedel-Crafts.
- II. Y é uma reação de adição, caracterizada como halogenação.
- **III.** *Z* é uma reação de substituição, caracterizada como halogenação.

Com base nas informações acima, assinale a alternativa correta.

- a) I e II são verdadeiras.
- b) I e III são verdadeiras.
- c) Somente II é verdadeira.
- d) II e III são verdadeiras.
- e) Somente III é verdadeira.
- **46 (UFRJ-RJ)** Os nitrotoluenos são compostos intermediários importantes na produção de explosivos. Os mononitrotoluenos podem ser obtidos simultaneamente, a partir do benzeno, através da seguinte sequência de reação:

$$CH_3$$
 + Produto inorgânico

 CH_3 + Produto inorgânico

 CH_3 (62%)

 CH_3 (62%)

 CH_3 (5%) + produto inorgânico

 CH_3 (5%) + inorgânico

 CH_3 (33%)

- a) escreva a fórmula estrutural do composto A e o nome do composto B.
- b) identifique o tipo de isomeria plana presente nos três produtos orgânicos finais da sequência de reações.

47 Faça uma previsão do(s) produto(s) orgânico(s) obtido(s) na:

- a) sulfonação do ácido benzóico.
- b) nitração do bromo benzeno.

48 (UEPG-PR) Quando derivados do benzeno sofrem reações de substituição no anel aromático, os grupos ligados ao anel influem na formação dos produtos, agindo como orientadores das posições onde ocorrerão as substituições. Entre as alternativas, assinale a que contém apenas grupos que ligados ao anel, agirão preferencialmente como orientadores orto-para dirigentes.

a) -NO₂; -CN; -OH

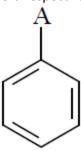
b) -NH₂; -COOH; -CH₃

c) –Cℓ; -CHO; -COOH

d) –SO₃H; -CHO; -COOH

e) –OH; -NH₂; -Cℓ

49 (Mackenzie-SP) Na reação de substituição eletrofílica na substância de fórmula genérica esquematizada a seguir, se A for radical –SO₃H, – NO₂, ou –OH, a reação ocorrerá respectivamente nas posições:



- a) orto e para; meta; meta
- b) meta; orto e para; meta.
- c) orto e para; orto e para; meta.
- d) meta; meta; orto e para.
- e) meta; orto e para; orto e para

50 (UEPB-PB) Ao efetuar-se duas substituições em um anel aromático, verifica-se experimentalmente que a posição da segunda substituição no anel depende da estrutura do primeiro grupo substituinte, o qual determinará a posição preferencial para a segunda substituição.

Esse fenômeno é conhecido por **dirigência** e os grupos responsáveis por essa dirigência são chamados de ortoparadirigentes e metadirigentes. Considere os grupos I, II, III, IV e V, a seguir:

I)
$$-SO_3H$$
; II) $-NO_2$; III) $-I$; IV) $-CH_3$; V) $-COOH$

Assinale a alternativa que contém, apenas, grupos orientadores metadirigentes:

- a) III, IV e V
- b) II, IV e V
- c) I, II e IV
- d) I, II e V
- e) II, III e IV

51 (UFJF-MG) O ácido para-amino benzóico (PABA) é um aminoácido, utilizado como intermediário para a preparação de anestésicos e de corantes. Ele pode ser sintetizado a partir do benzeno, de acordo com a sequência abaixo:

Considere os compostos representados no esquema para responder aos itens a seguir:

- a) Na reação de preparação do composto III, ocorre também a formação de um outro isômero. Qual a fórmula estrutural desse isômero e que tipo de isomeria existe entre esses dois compostos?
- b) Quais os reagentes que permitem a transformação do benzeno no composto II?
- 52 (PUC-SP) Grupos ligados ao anel benzênico interferem na sua reatividade. Alguns grupos tornam as posições orto e para mais reativas para reações de substituição e são chamados orto e para dirigentes, enquanto outros grupos tornam a posição meta mais reativa, sendo chamados de meta dirigentes.
- Grupos orto e para dirigentes: Cℓ, Br, NH₂, OH, CH₃
- Grupos meta dirigentes: NO₂, COOH, SO₃H

As rotas sintéticas I, II e III foram realizadas com o objetivo de sintetizar as substâncias X, Y e Z, respectivamente.

Após o isolamento adequado do meio reacional e de produtos secundários, os benzenos dissubstituídos **X**, **Y** e **Z** obtidos são, respectivamente,

- a) orto-cloronitrobenzeno, meta-diclorobenzeno e para-nitrotolueno.
- b) meta-cloronitrobenzeno, orto-diclorobenzeno e para-nitrotolueno.
- c) meta-cloronitrobenzeno, meta-diclorobenzeno e meta-nitrotolueno.
- d) para-cloronitrobenzeno, para-diclorobenzeno e orto-nitrotolueno.
- e) orto-cloronitrobenzeno, orto-diclorobenzeno e para-cloronitrobenzeno.

53 (PUC-SP) Em condições reacionais apropriadas, o benzeno sofre reação de substituição.

Grupos ligados ao anel benzênico interferem na sua reatividade. Alguns grupos tornam as posições orto e para mais reativas para reações de substituição e são chamados orto e para dirigentes, enquanto outros grupos tornam a posição meta mais reativa, sendo chamados de meta dirigentes.

- Grupos orto e para dirigentes: −Cℓ, −Br, −NH₂, −OH
- Grupos meta dirigentes: -NO₂, -COOH, -SO₃H

Considerando as informações acima, o principal produto da reação do 4-nitrofenol com bromo (Br2) na presença do catalisador $A\ell C\ell_3$ é:

- 54 (PUC-PR) A monocloração do nitrobenzeno produz:
- a) o-cloro-nitrobenzeno.
- b) *m*-cloro-nitrobenzeno.
- c) *p*-cloro-nitrobenzeno.
- d) uma mistura equimolecular de *o*-cloro-nitrobenzeno, *m*-cloro-nitrobenzeno e *p*-cloro-nitrobenzeno.
- e) clorobenzeno.
- 55 (Unifor-CE) Na reação de nitração de etilbenzeno obtém-se mistura de:

$$C_2H_5$$
 NO_2
 NO_2
 NO_2

Pode-se portanto, afirmar que o radical etil é:

- a) meta dirigente
- b) orto e meta derigente
- c) orto e para dirigente
- d) meta e para dirigente
- e) orto, meta e para dirigente.

56 (UFPB-PB) O composto conhecido como trinitrotolueno (TNT), representado abaixo, é um sólido cristalino amarelo, poderoso explosivo utilizado para fins militares e na explosão de jazidas minerais.

$$O_2N$$
 O_2
 O_2
 O_2
 O_2
 O_2

Este composto pode ser obtido a partir do benzeno, através de reações de substituição (nitração e alquilação).

- a) Qual das duas reações de substituição, nitração ou alquilação, deve ser realizada primeiramente para a obtenção do trinitrotolueno? Justifique.
- b) Formule as equações das etapas de formação do trinitrotolueno.
- 57 Represente a fórmula do(s) produto(s) orgânico(s) que se espera obter nas seguintes reações de substituição aromática:
- a) cloração do cloro benzeno.
- b) cloração do benzaldeído.
- 58 Vamos supor que você seja um químico e esteja trabalhando em uma indústria que deseja sintetizar o meta-cloronitrobenzeno, utilizando o benzeno como matéria-prima. Qual é o melhor procedimento a adotar: fazer primeiro a cloração e depois a nitração do anel aromático ou o inverso? Justifique.

59 Considere a substância orgânica representada pela fórmula estrutural abaixo:

- a) Quais classes funcionais estão presentes nesta substância.
- b) Proponha um método para obtê-la a partir do benzeno.

60 Complete as reações a seguir:

GABARITO

02- Alternativa C

- o gás dos isqueiros é representado por: H₃C CH₂ CH₂ CH₃ → Butano
- solvente vendido nas farmácia: H_3C CH_2 O CH_2 CH_3 \rightarrow etóxi etano
- o composto é usado na fabricação de detergentes: pertence a função ácido sulfônico

$$C_{12}H_{25}$$
 \longrightarrow SO_3H

03- Alternativa A

$$\bigcirc + Cl - Cl \rightarrow \bigcirc + HCl$$

04- Alternativa C

05- Alternativa E

A substituição aconteceu no radical e a reação foi realizada na presença de luz o que provoca uma cisão homolítica dos reagentes, formando radicais livres.

06- Alternativa E

07- Alternativa C

a)
$$C - C - CH_3$$

$$O + CI - C - C - CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} O + HCI$$

propilbenzeno

b)
$$H_2C - CH_3$$

$$+ Br - C - CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} + HBr$$

etilbenzeno

metilfenilcetona

09- Alternativa A

10-

a)
$$\swarrow$$
 H + H₃C - Cl $\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$ \swarrow CH₃ + HCl metilbenzeno ou tolueno

b)
$$H + H_3C - C$$
 CI
 $AlCl_3$
 $C - CH_3 + HCI$
Fenilmetilcetona

- 11- Alternativa E
- 12- Alternativa B
- 13- Alternativa D

$$\bigcirc$$
 + HOSO₃H \longrightarrow H₂O + \bigcirc SO₃H

$$O$$
 SO₃H + NaOH \longrightarrow H₂O + O SO₃Na

15-

- a) Reação de substituição eletrofílica
- b) Reação de eliminação
- c) Reação de adição por radicais livres (exceção das reações normais de um aromático)
- 16- Alternativa A
- 17- Alternativa B
- 18- Alternativa D
- 19- Alternativa B
- 20- Alternativa A

I. Verdadeiro

II. Falso

III. Verdadeiro. Possui a função ácido logo reage com NaOH.

IV. Verdadeiro. Possui carbono assimétrico logo possui atividade óptica.

21- Alternativa E

1) OH OH OH
$$2 \longrightarrow +2 Cl_{2} \longrightarrow \text{orto} Cl + \bigcirc +2 HC$$

$$Cl_{para}$$

2)
$$NO_2$$
 NO_2 $+Cl_2$ $-Cl$ $+HCl$

22- Alternativa C

Primeiro uma bromação, pois o segundo radical substitui na posição para e o bromo é orto / para orientador.

23- Alternativa B

24-

$$CH_{3} \qquad CH_{3} \qquad CH_{3}$$

$$a) \bigcirc + Br_{2} \longrightarrow HBr + \bigcirc Br + \bigcirc Br$$

$$NO_{2} \qquad NO_{2}$$

$$b) \bigcirc + Br_{2} \longrightarrow HBr + \bigcirc Br$$

$$SO_{3}H \qquad SO_{3}H$$

25- Alternativa A

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} & \text{CH}_{3} & \text{CH}_{3} \\ 2 \bigcirc + 2 \text{ HO} - \text{NO}_{2} \longrightarrow & & \text{NO}_{2} + \bigcirc + 2 \text{ H}_{2}\text{C} \\ \text{CH}_{3} & \text{CH}_{3} & \text{NO}_{2} \\ + 2 \text{ HO} - \text{NO}_{2} \longrightarrow & & \text{NO}_{2} + 2 \text{ H}_{2}\text{O} \\ \text{NO}_{2} & \text{CH}_{3} & \text{CH}_{3} \\ + 3 \text{ HO} - \text{NO}_{2} \longrightarrow & & \text{NO}_{2} \longrightarrow & \text{NO}_{2} + 3 \text{ H}_{2}\text{O} \end{array}$$

- 26- Alternativa A
- 27- Alternativa D
- 28- Alternativa D
- 29- Alternativa D

30-

Posições: orto – para

-CH₃: radical que orienta as substituições para as posições orto − para.

- 31- Alternativa E
- 32- Alternativa D



- 34- Alternativa C
- 35- Alternativa C
- 36- Alternativa E
- 37- Alternativa D
- 38- Alternativa C

$$O) \bigcirc + HO - NO_2 \xrightarrow{cat.} \bigcirc NO_2 + HOH$$

40-

$$\bigcirc + H_2SO_4 \rightarrow \bigcirc + H_2O$$

ácido benzenossulfônico

41-

a)
$$\bigcirc$$
 + H₃C - CH₂ - CI $\xrightarrow{AlCl_3}$ \bigcirc CH₂ - CH₃ + HCI

a)
$$\bigcirc$$
 + H₃C - CH₂ - CI $\xrightarrow{AlCl_3}$ \bigcirc CH₂ - CH₃ + HBr

b) C₉H₁₂

c) saturada e homogênea

c)
$$H$$
 + Cl — CH₃ + HCl metil-benzeno (tolueno)

45- Alternativa E

46a)

Composto B: HNO₃ (ácido nítrico)

b) Isomeria de posição

 a) Ogrupo — COOH é meta-dirigente e, portanto, espera-se a formação do produto meta-substituído:

b) O grupo —Br é orto-para-dirigente e, portanto, espera-se a formação dos produtos orto- e parasubstituídos:

48- Alternativa E

49- Alternativa D

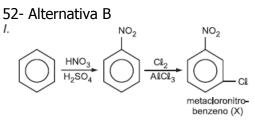
50- Alternativa D

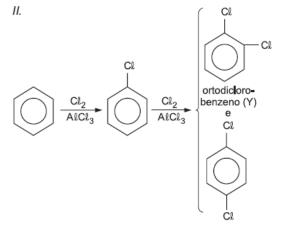
51-

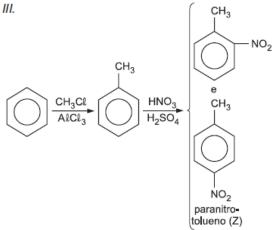
e isomeria de posição

b) Reagente: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\ell$ com catalisador $\text{A}\ell\text{C}\ell_3$ ou

Reagente: H₃C – Br com catalisador FeBr₃







53- Alternativa B

54- Alternativa B

O grupo nitro ligado ao benzeno é um dirigente meta.

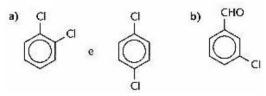
55- Alternativa C

O radical etil ligado ao benzeno é um dirigente orto-para.

a) Primeiramente a alquilação, pois o grupo −CH₃ é orto-para dirigente e direciona, portanto, a entrada dos grupos nitro para as posições orto e para.

b)
$$\bigcirc$$
 + H₃C-Cl \rightarrow \bigcirc + HCl \bigcirc CH₃ + HCl \bigcirc CH₃ + 3 HO-NO₂ \rightarrow \bigcirc O₂N \bigcirc NO₂ + 3 HOH

57-



58-

Primeiro a nitração e depois a cloração, pois o grupo $-NO_2$ é meta-dirigente e direciona a entrada do $-C\ell$ na posição meta.

59-

a) haleto orgânico e cetona.

60-

$$\begin{array}{c} & \text{H}_{3}\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_{3} \\ & \text{CH}_{3} \\ & \text{CH}_{3} \end{array} + \text{HCI}$$

d)
$$+$$
 Br-CH₃ $+$ HBr

 $+$ Cl-Cl $+$ HCl

 $+$ Cl-Cl $+$ HCl

 $+$ HCl