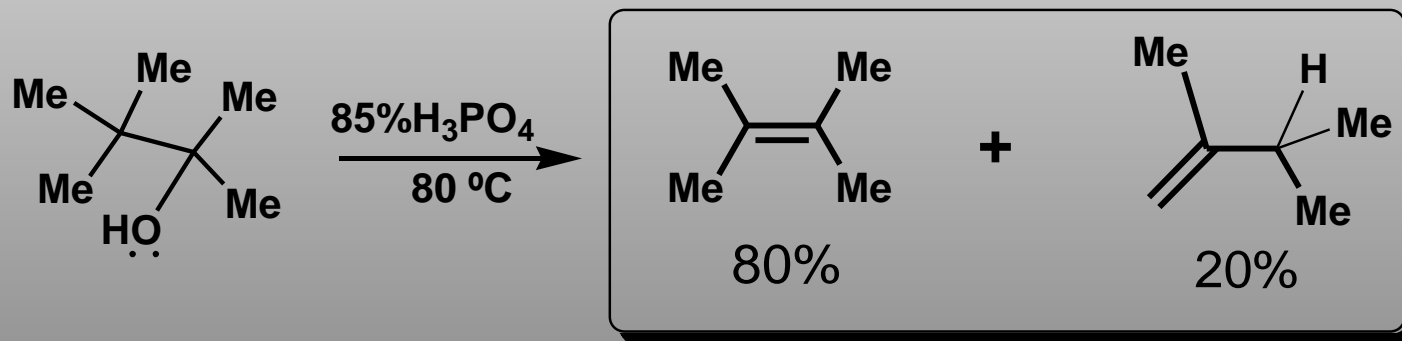


REGIOSSELETIVIDADE

Quando elabora-se uma rota sintética para uma molécula orgânica, os substituintes e os grupos funcionais devem ser colocados nas posições requeridas, ou seja, com a regioquímica correta!

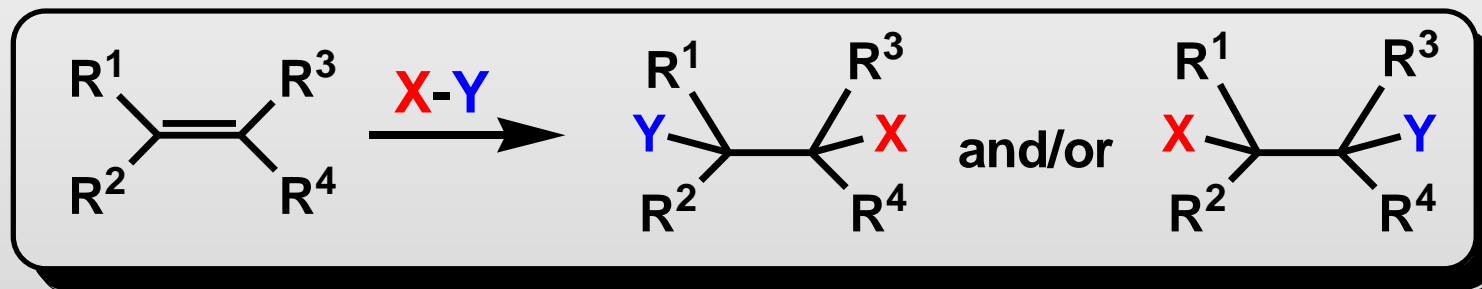
O controle da regioquímica normalmente é requerido quando preparamos um alceno, pois é comum a ligação dupla formada aparecer em mais de uma região da molécula.



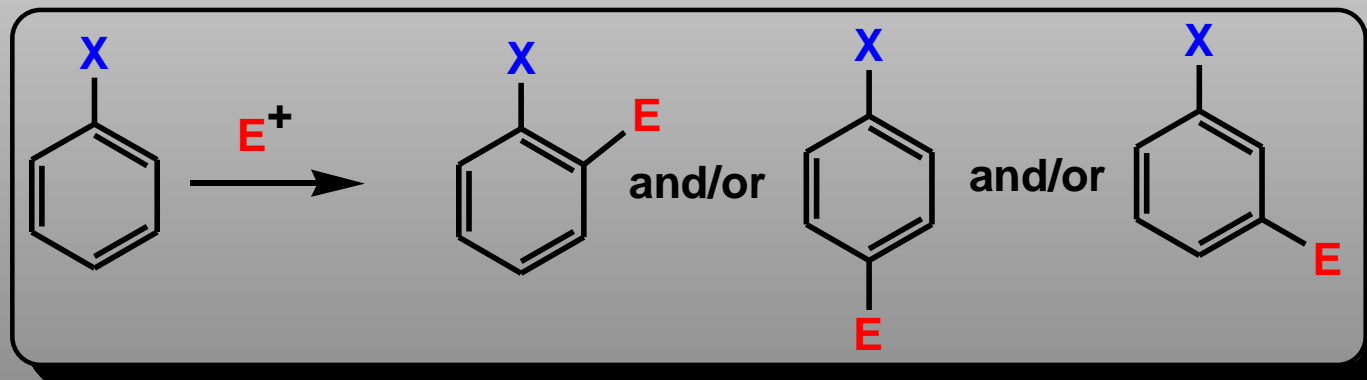
O controle da regioquímica também pode ser requerido quando realizamos reações em grupos funcionais que podem dar mais que um produto, tais como nas **REAÇÕES REGIOSSELETIVAS MOSTRADAS A SEGUIR**

Reações Regiosseletivas

Adição eletrofílica em ligação dupla

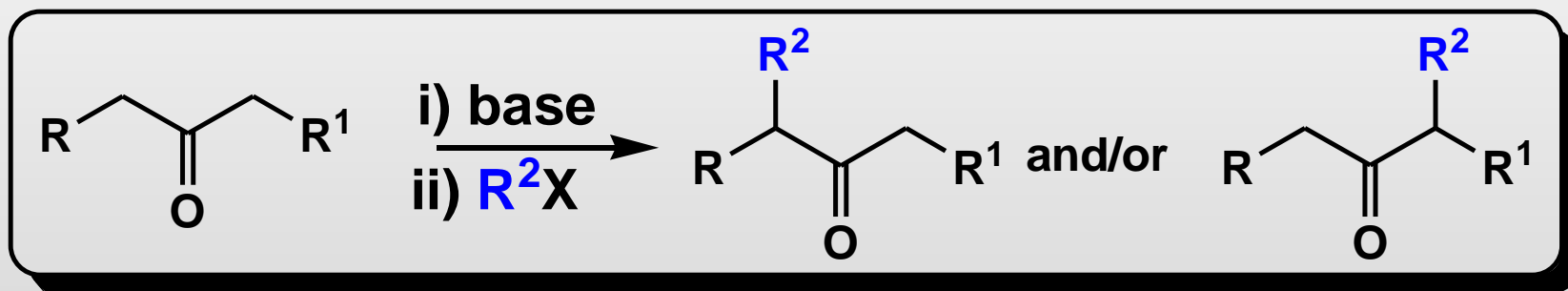


Substituição Eletrofílica Aromática

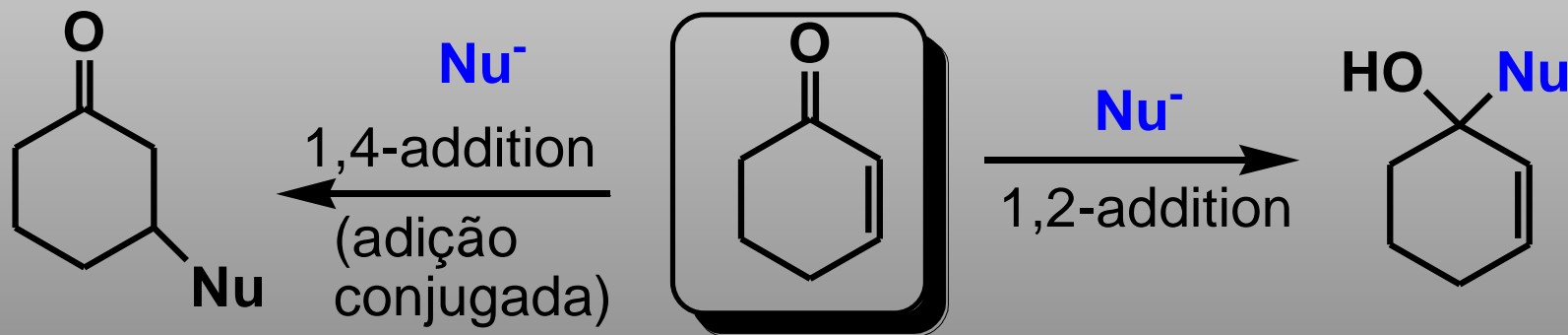


Reações Regiosseletivas

Adição Eletrofílicas em Enolatos

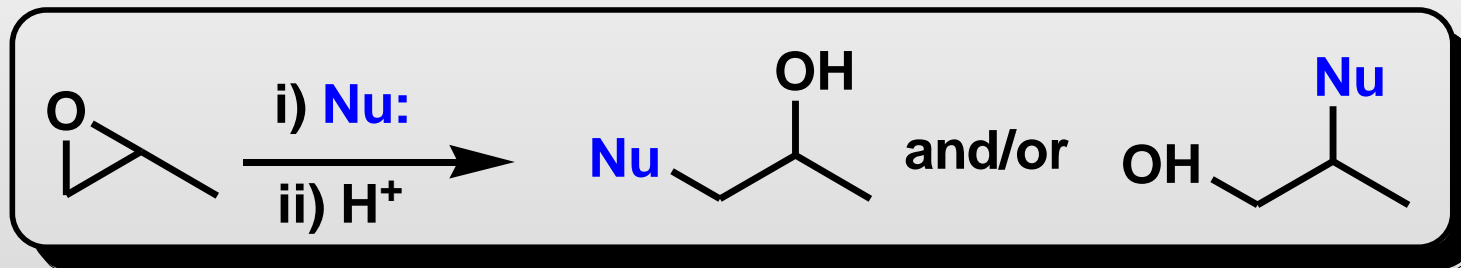


Adição Nucleofílica em Enonas

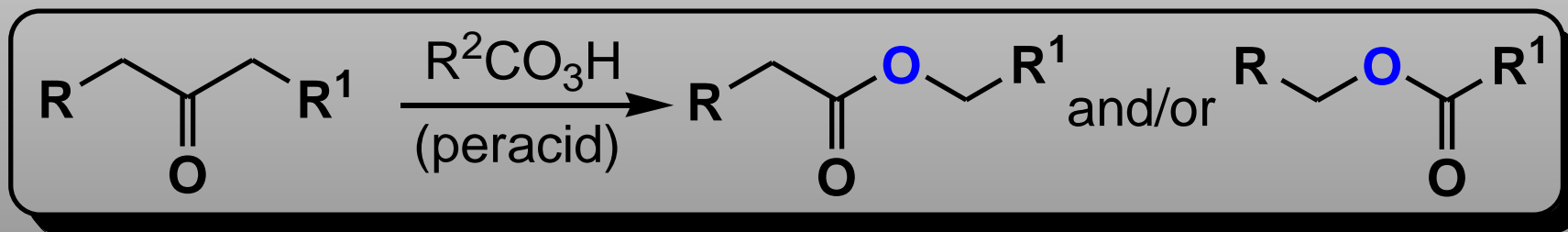


Reações Regiosseletivas

Adição nucleofílica em epóxidos



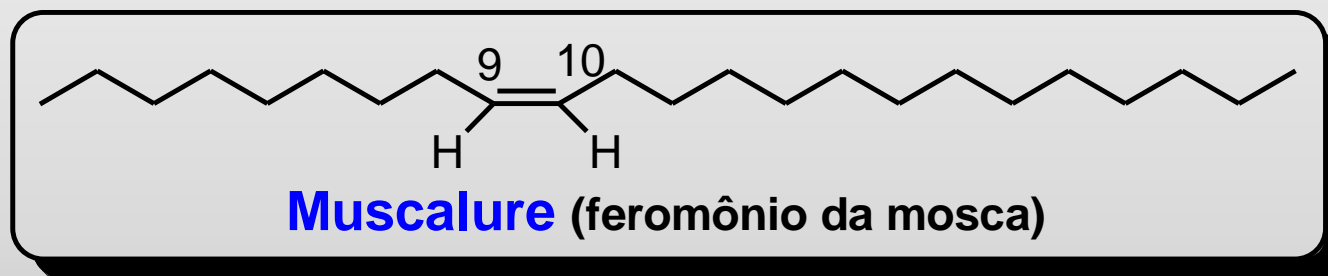
Oxidação de cetonas para ésteres ou lactonas



MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ALCENOS

Introdução:

Importância da posição da ligação dupla em moléculas pode ser evidenciada no atraente sexual da mosca doméstica:

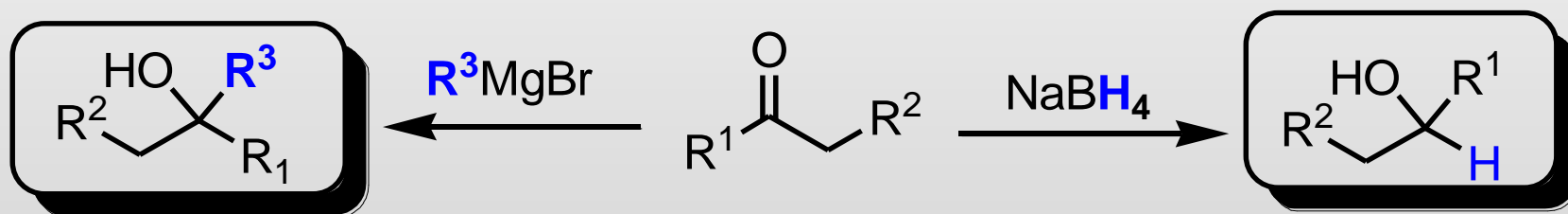


- Possui grupos substituintes definidos
- dupla cis
- posição da ligação dupla

Que método de preparação de alcenos seria apropriado para esse caso? A seguir discutiremos o mérito de três métodos

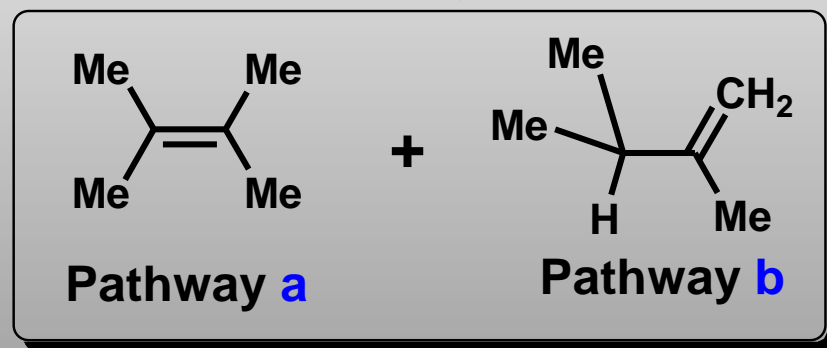
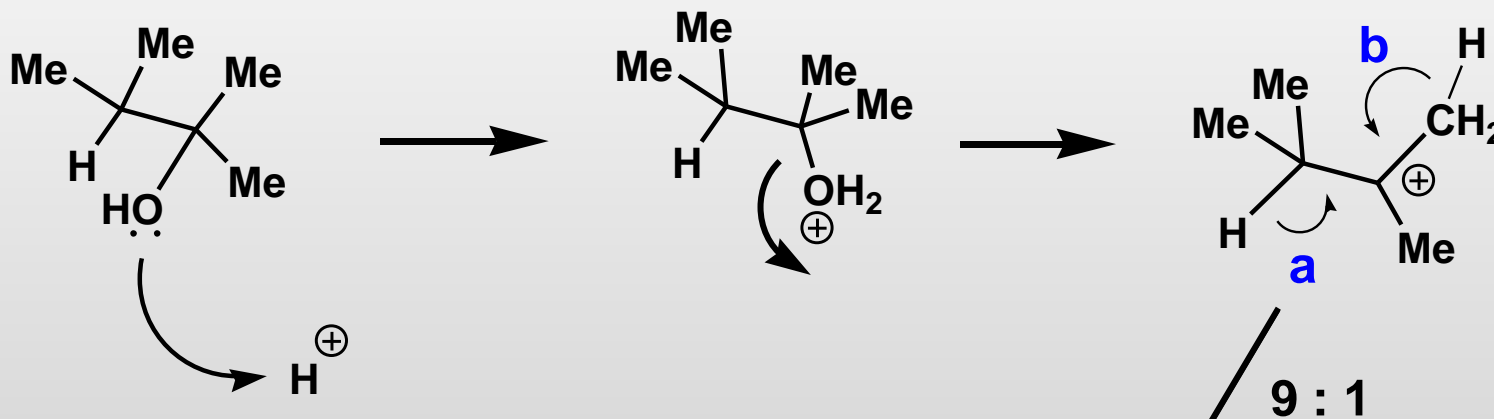
Desidratação de álcoois

É um método importante porque os álcoois podem ser preparados por vários métodos robustos, por exemplo:

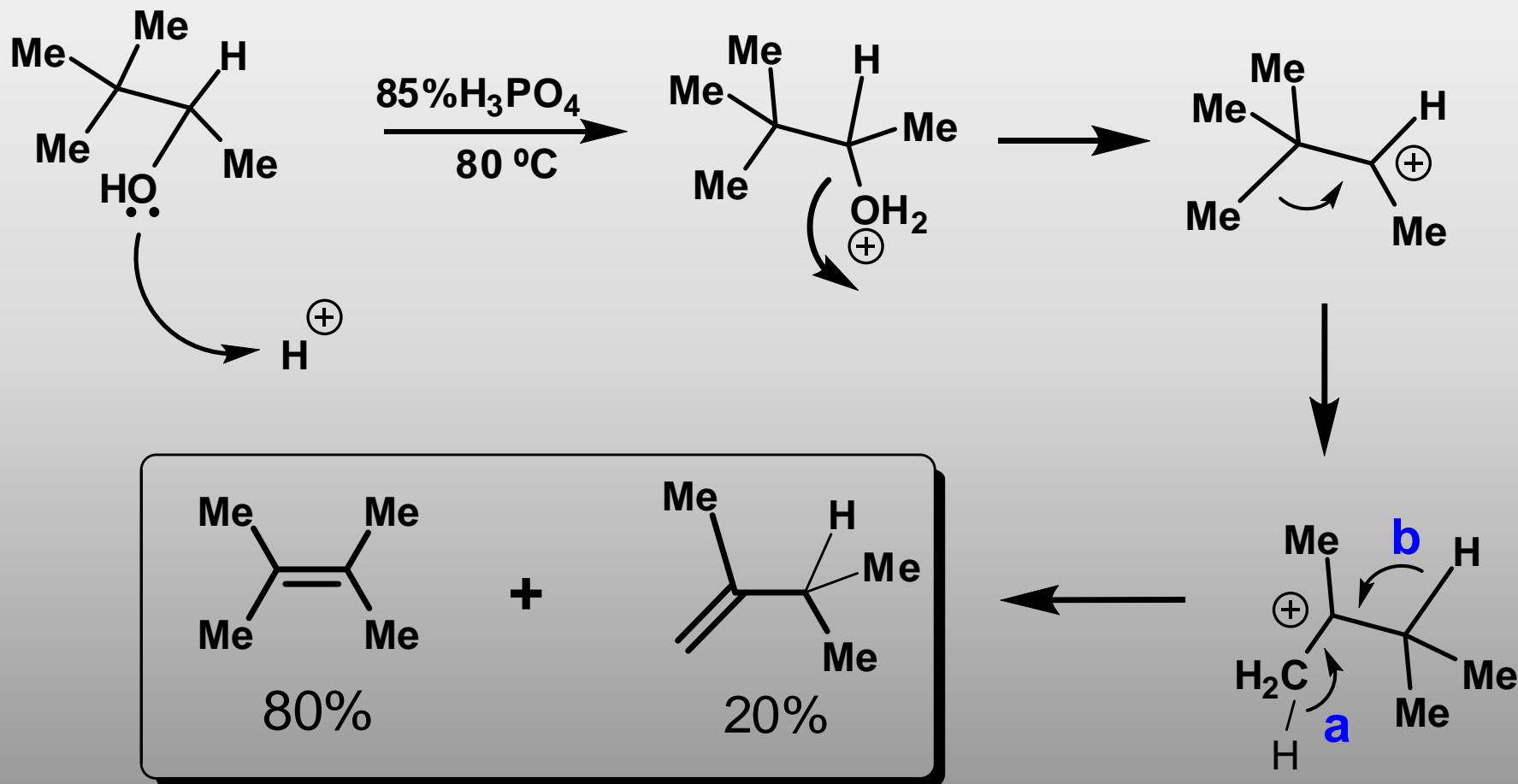


O método envolvendo a desidratação de álcoois é de uso limitado, pois usualmente se obtém uma mistura de alcenos e que são de difícil separação. Prevalece o produto mais substituído (regra de Saitzeff). Além disso, pode apresentar produtos de rearranjo.

Desidratação do 2,3-dimetilbutan-2-ol

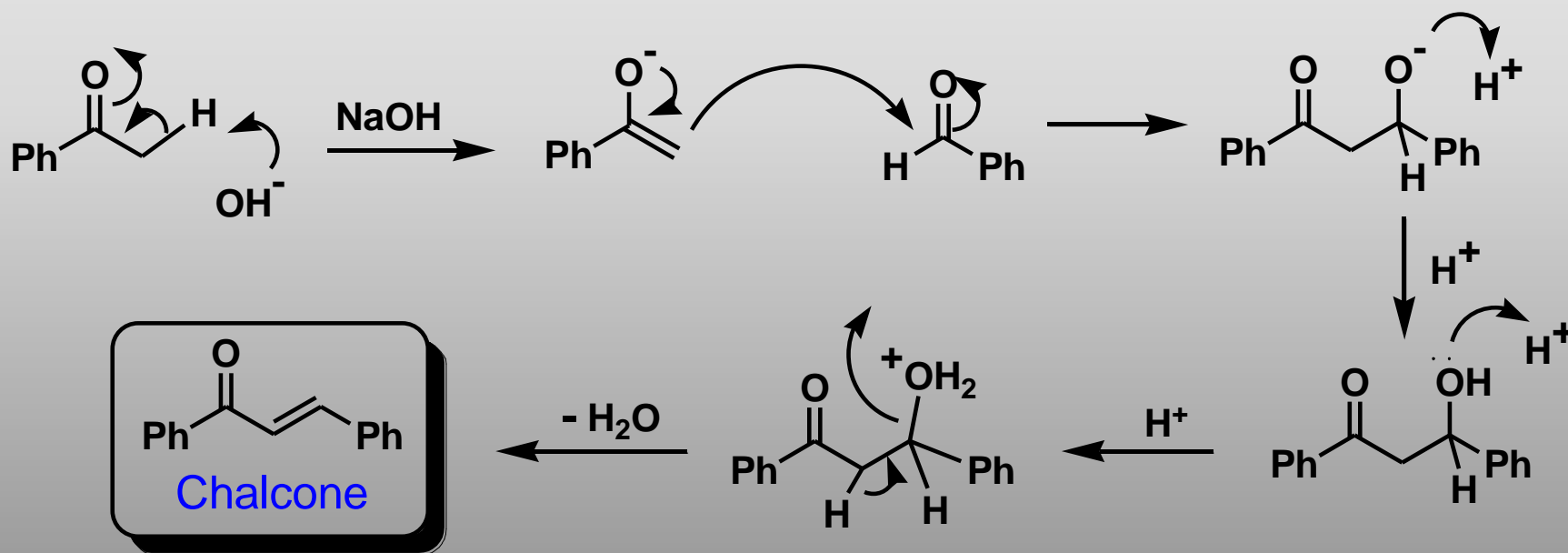
Regra de
Saitzeff

Migração de grupos alquila catalisada por ácidos

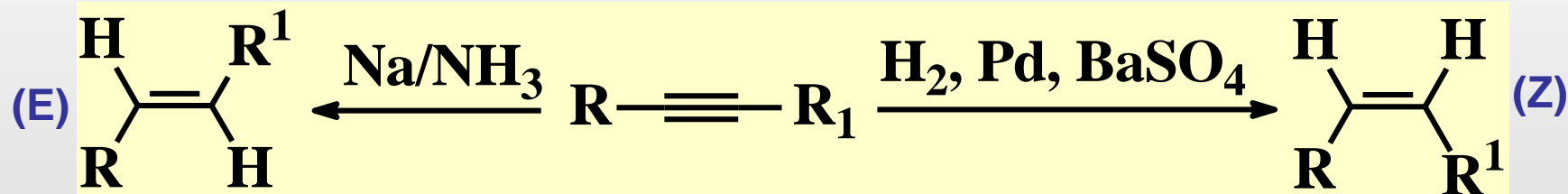


Importante uso de desidratação está na reação de síntese de cetonas α, β -insaturadas:

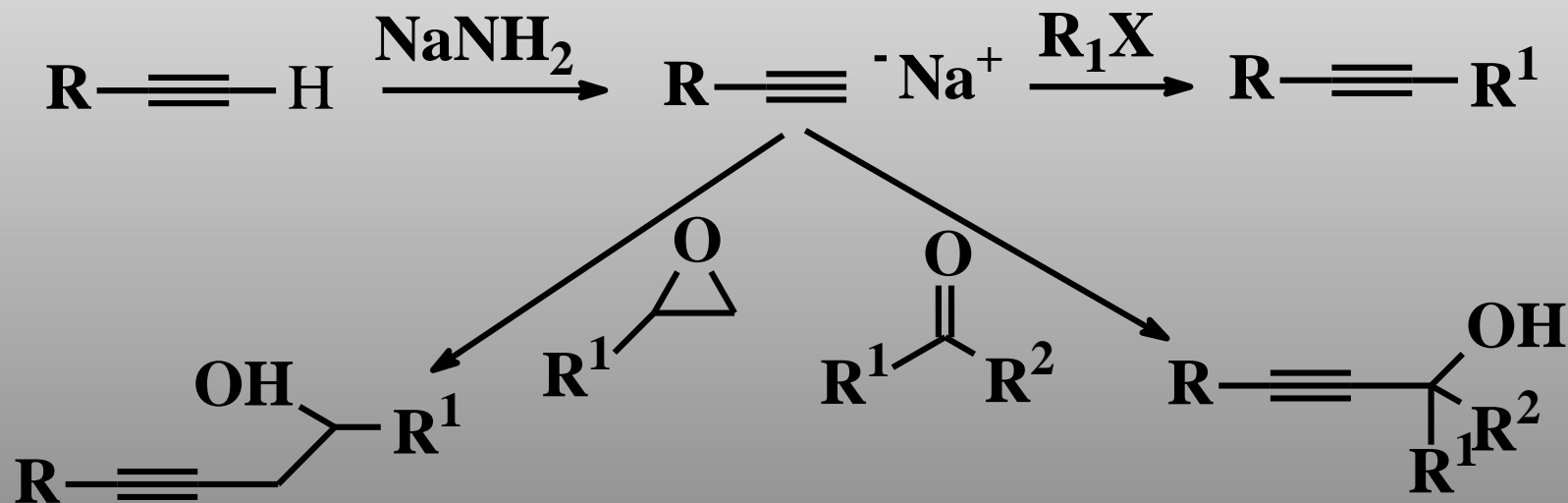
Condensação Aldólica



Redução de Alcinos

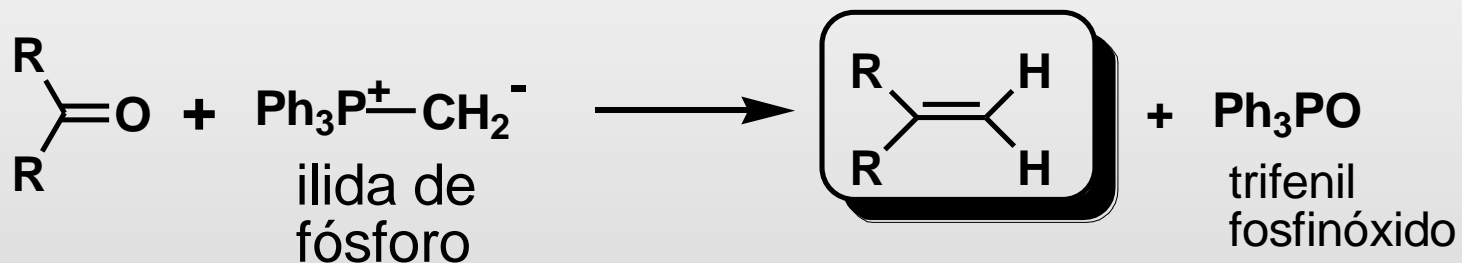


Os acetilenos de partida podem ser obtidos por diversas rotas:

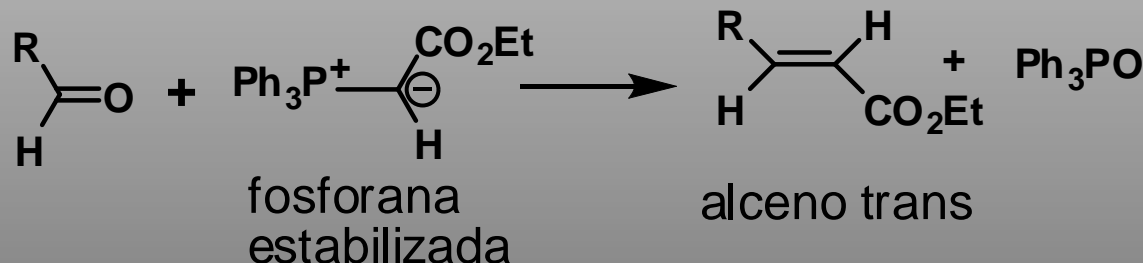
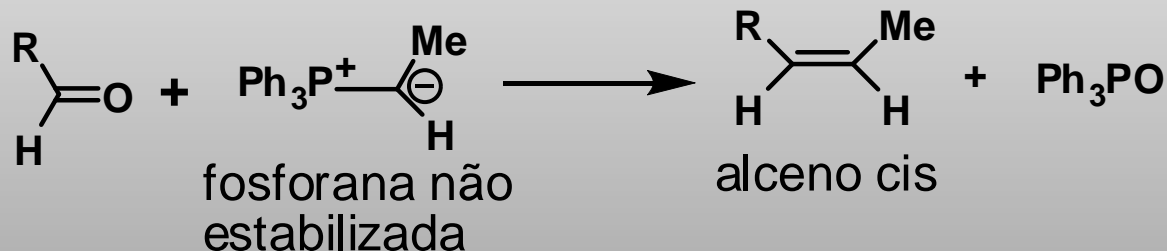


Uso de ilidas de fósforo: a reação de Wittig

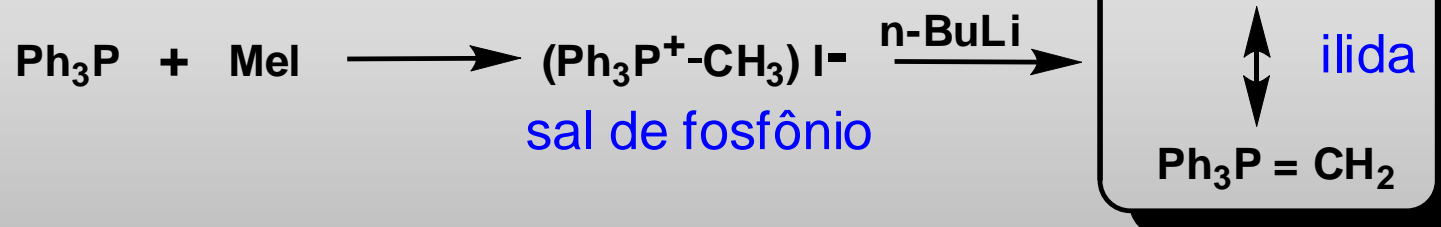
A reação de Wittig é um método útil de preparação de alcenos: há uma grande diversidade de materiais de partida possíveis:



A reação é regiosseletiva:

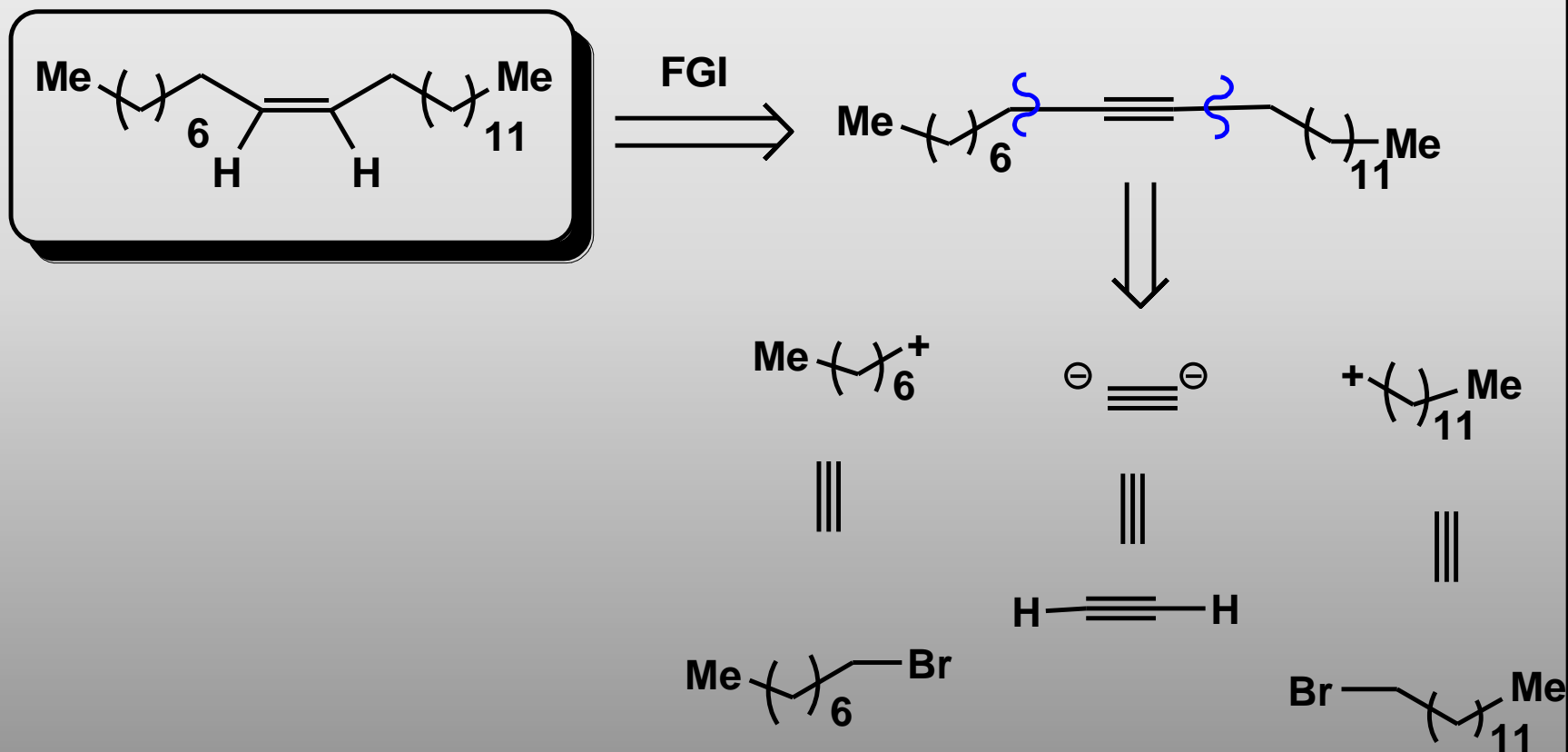


As fosforanas (ilidas de fósforo) são facilmente preparadas pela quaternização de trifenilfosfina, seguido por reação com base

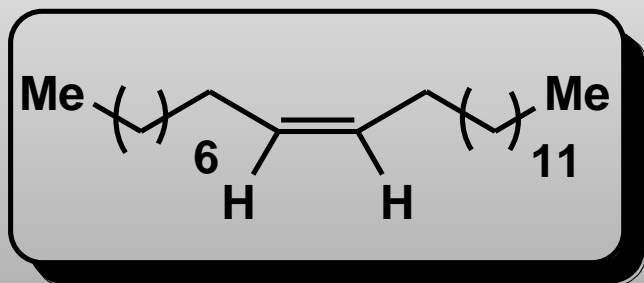
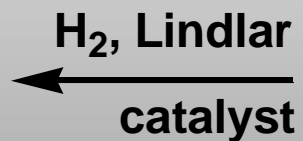
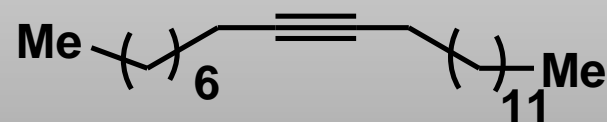
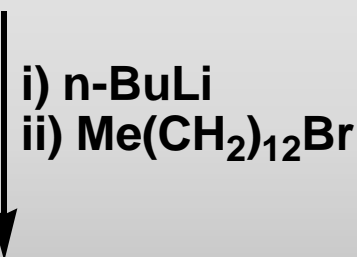
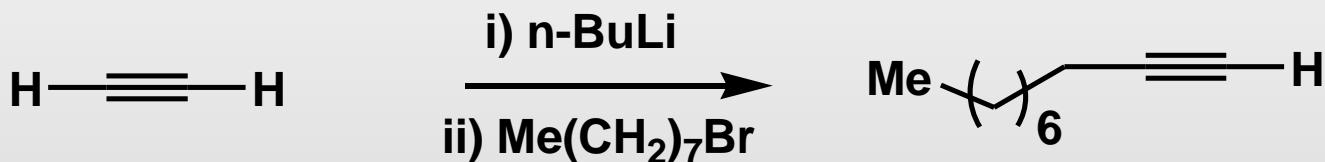


Retornando ao Moscalure

Passaremos a avaliar dois métodos de preparação desse feromônio: **1- Via acetilenos**

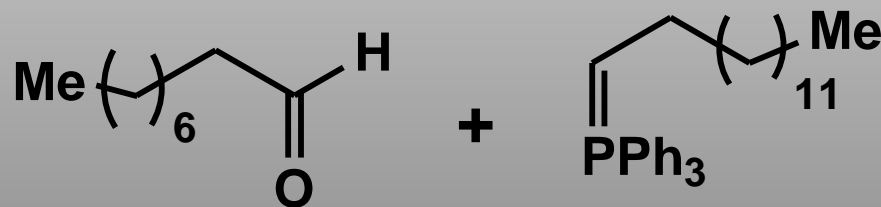
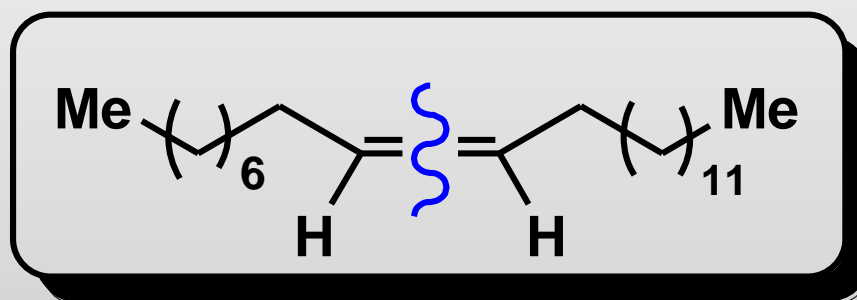


1- Síntese via acetilenos

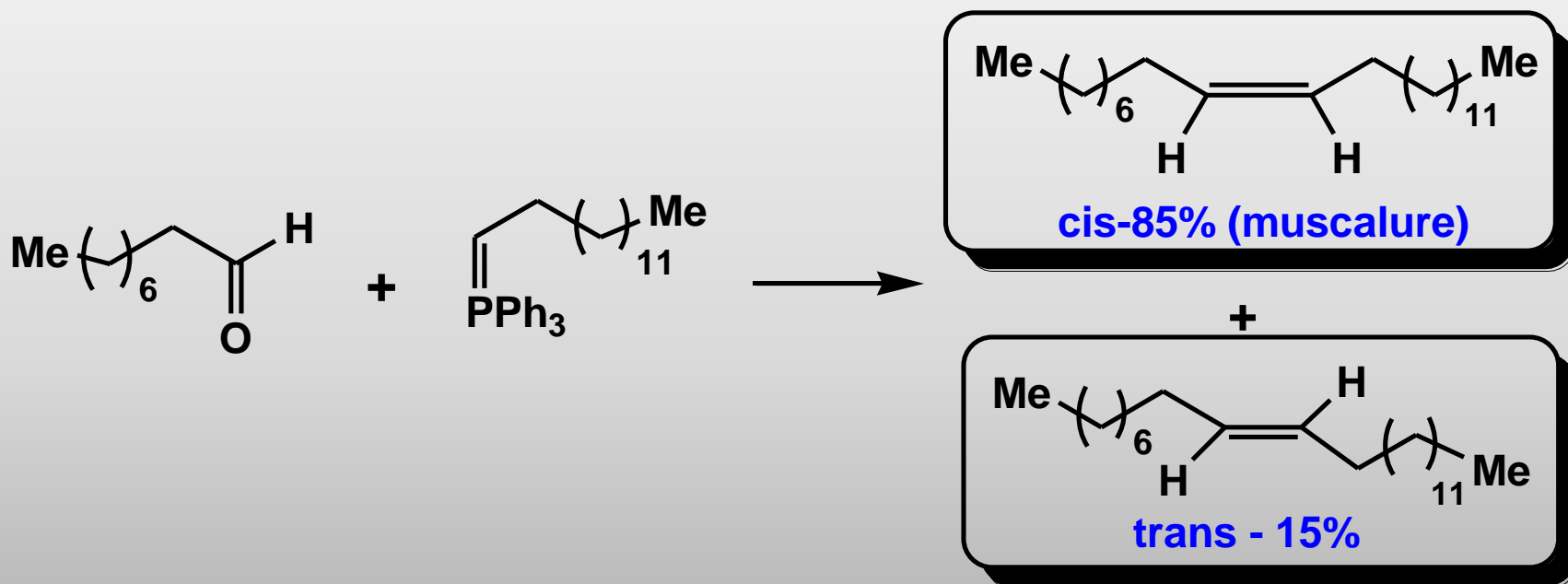


2- Via reação de Wittig

Retrossíntese



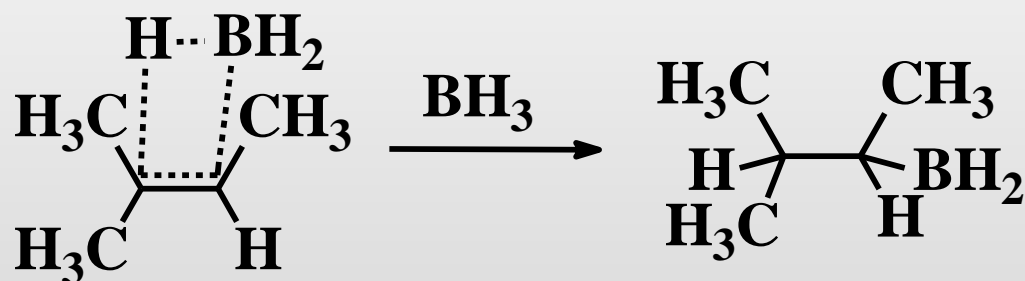
2- Síntese via reação de Wittig



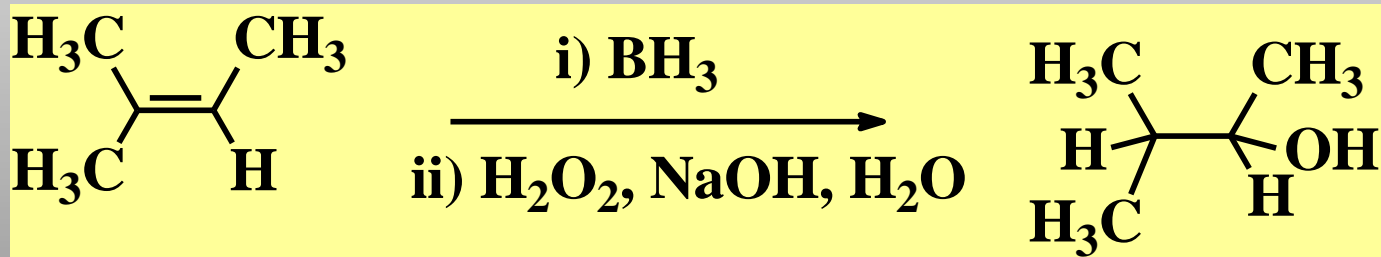
Exercício: Mostrar como pode ser preparado a fosforana ou ilida de fósforo acima ?

Adição Regiosseletiva à alcenos

Hidroboração



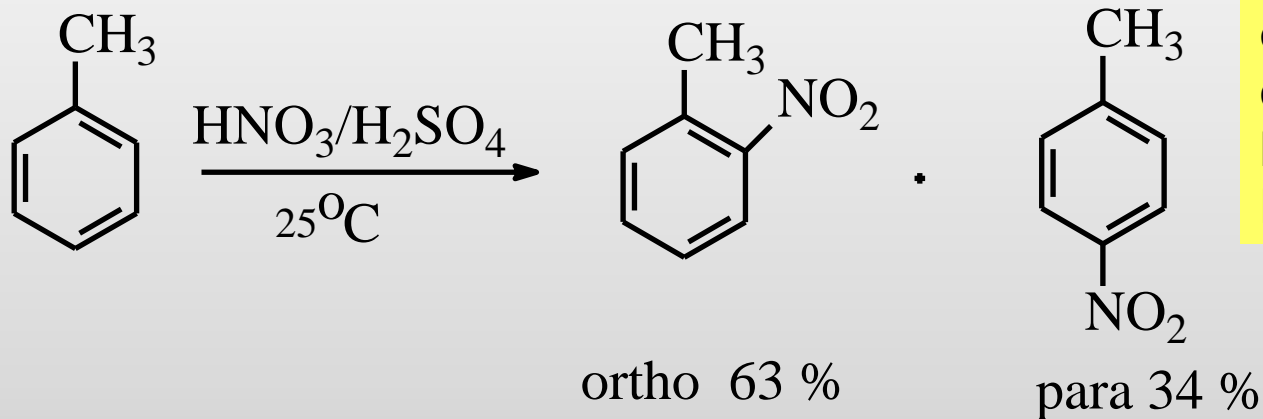
O boro entra no carbono menos impedido
(preferencialmente)



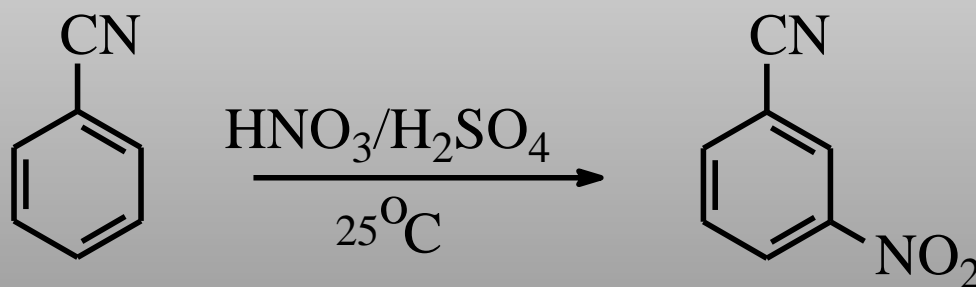
Mostre o mecanismo dessa reação de preparação de álcoois a partir de alcenos via boranas!

Substituição Eletrofílica Aromática

Nitração do tolueno



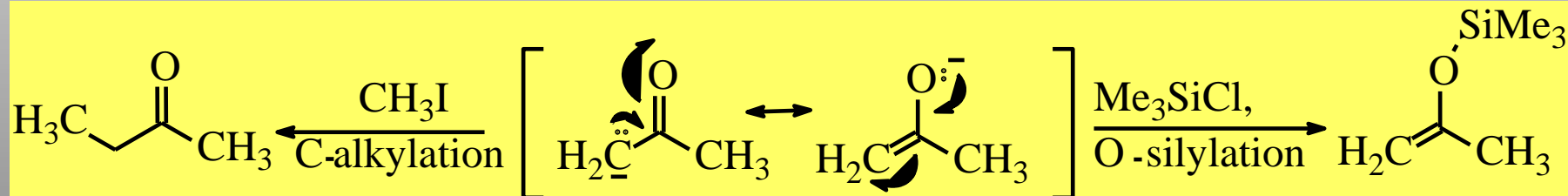
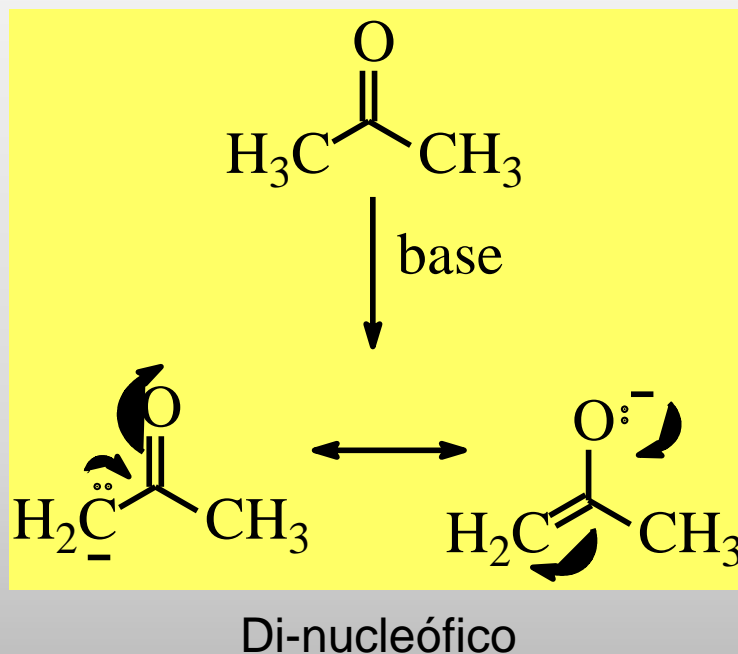
Outros grupos orto/para diretores: alquila, NHCOR, OH, OR, F, Cl, Br, I



meta nitrobenzonitrile
(+17 % ortho and 2% para)

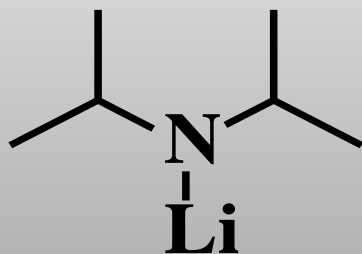
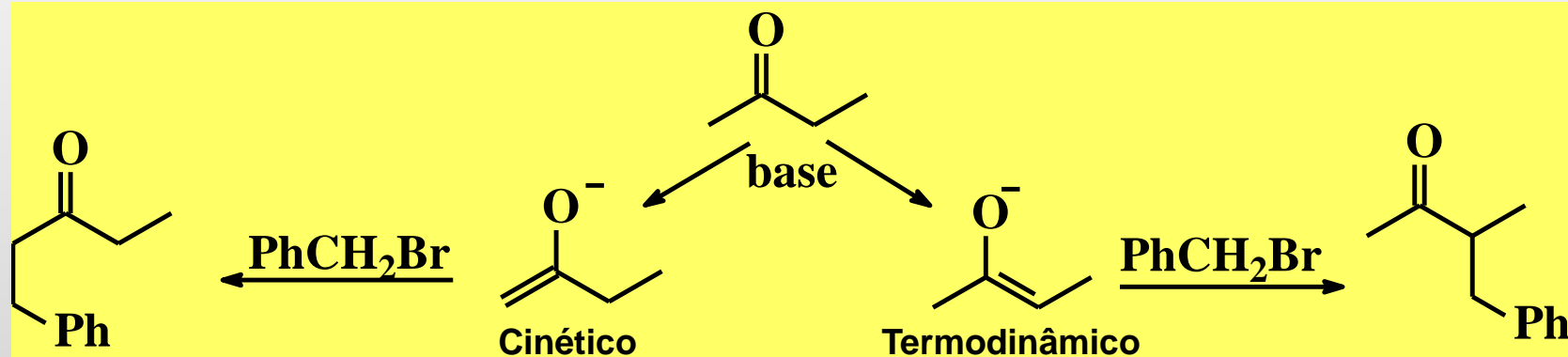
Outros grupos meta diretores: NO₂, CN, CHO, CO₂H, COR

Alquilação Regiosseletiva de Cetonas

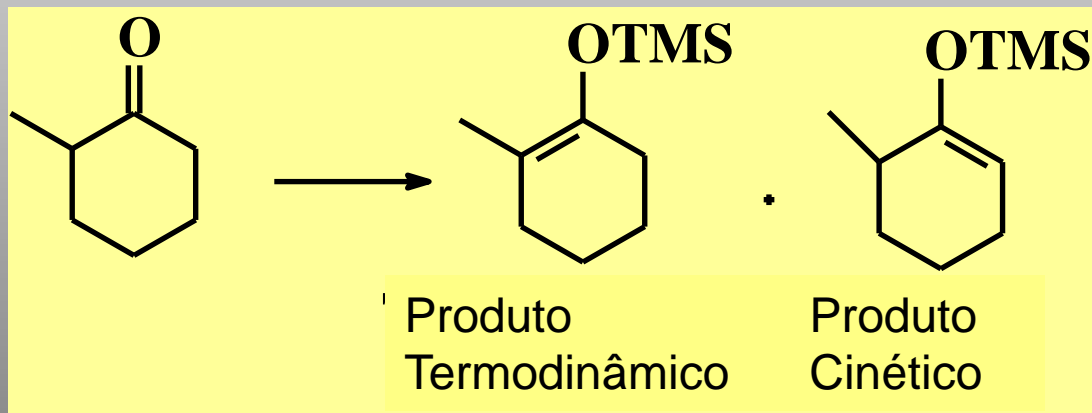


Alquilação Regiosseletiva de Cetonas

Alquilação de enolatos cinéticos e termodinâmicos

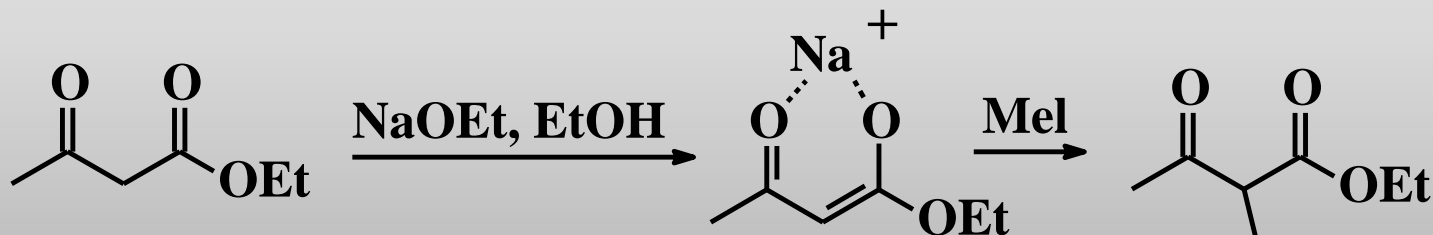
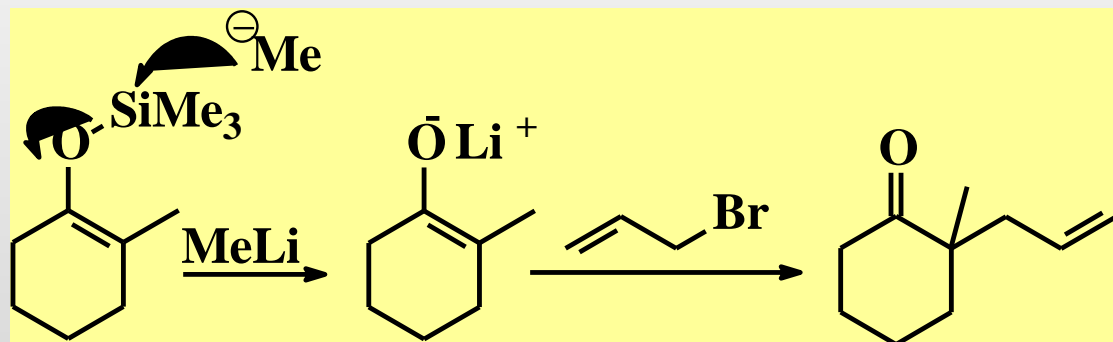


(LDA) di-isopropil
amideto de lítio : potente
base estericamente
impedida

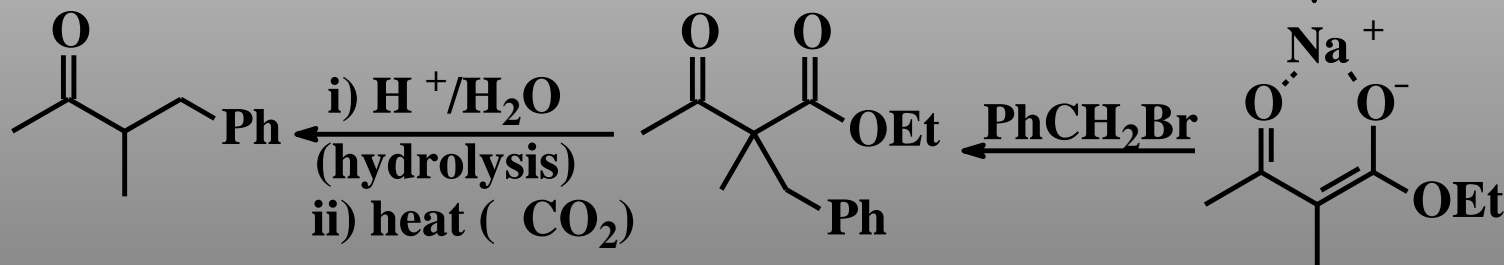


Alquilação Regiosseletiva de Cetonas

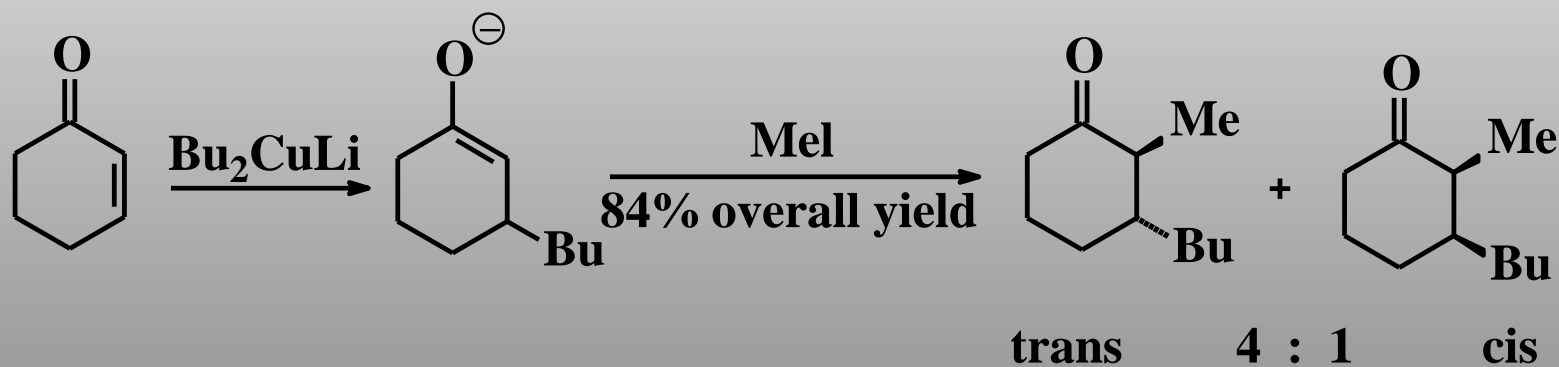
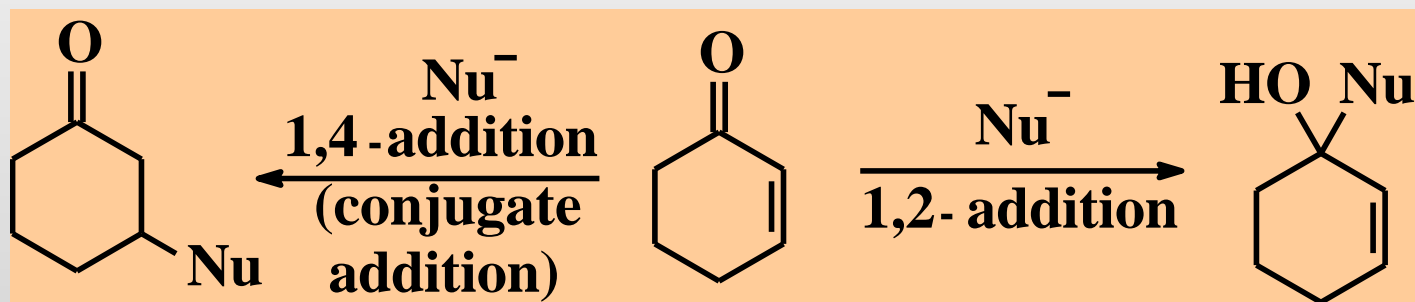
Reação regiosseletiva de éteres enólicos de silício



Uso de grupo ativante para dirigir a reação de alquilação



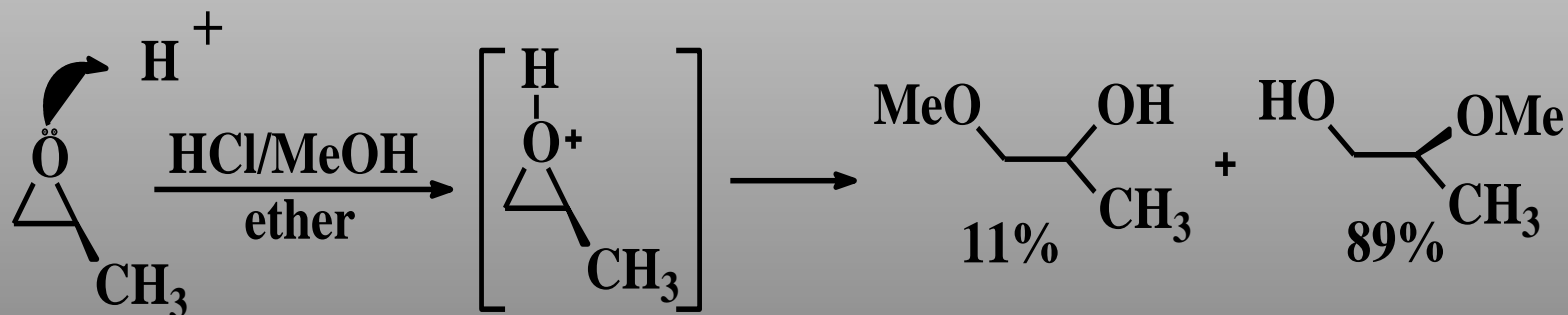
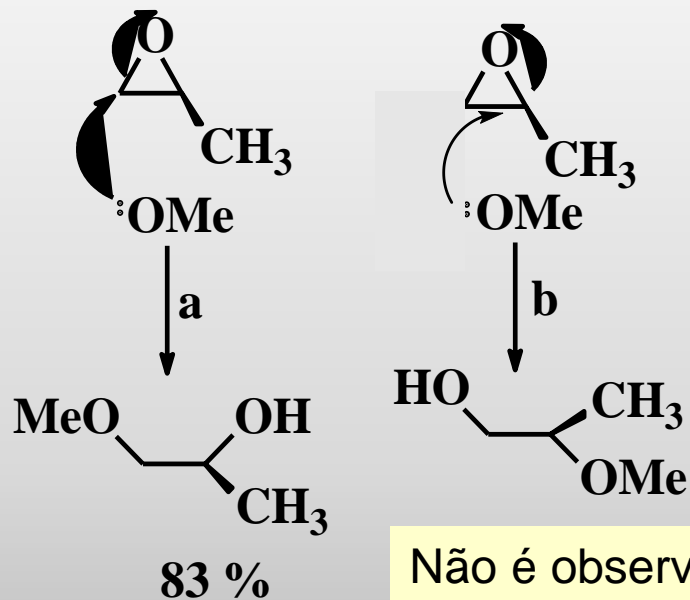
Adição regiosseletiva de nucleófilos à enonas



Produtos predominantes na adição de nucleófilos em enonas

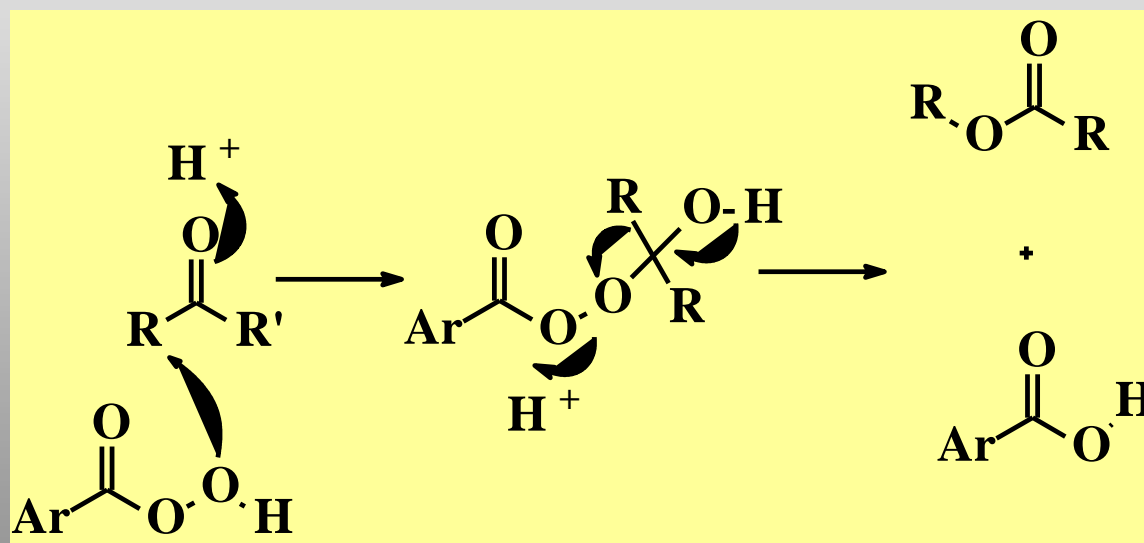
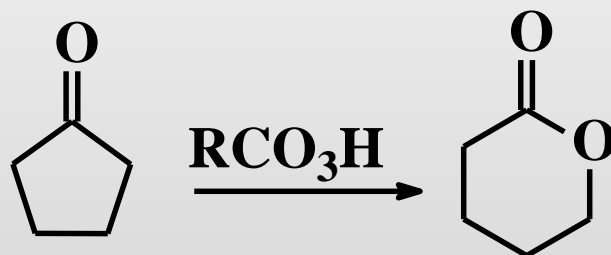
Átomo Nucleofílico	Nucleófilo	Produto de Adição 1,4	Produto de Adição 1,2
Carbono Nucleofílico	RLi	x	✓
	R ₂ CuLi	✓	x
	RMgBr	x	✓
	RMgBr/CuI	✓	x
	NaCH (CO ₂ Et) ₂	✓	x
Hidrogênio Nucleofílico	LiAlH ₄	x	✓
	NaBH ₄ /CuI	✓	x
	NaBH ₄ /CeCl ₃	x	✓
Heteroátomo Nucleofílico	RNH ₂	✓	x
	RSNa	✓	x
	RONa	x	✓

Adição regiosseletiva de nucleófilos a epóxidos



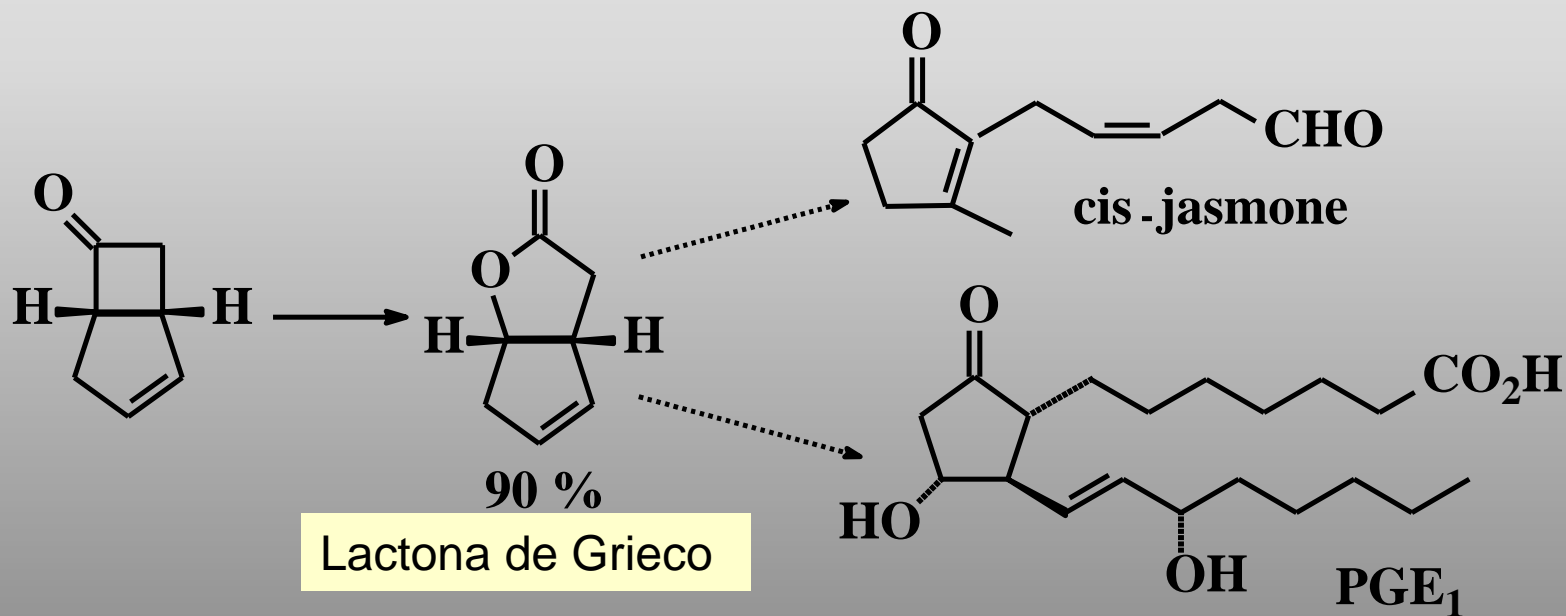
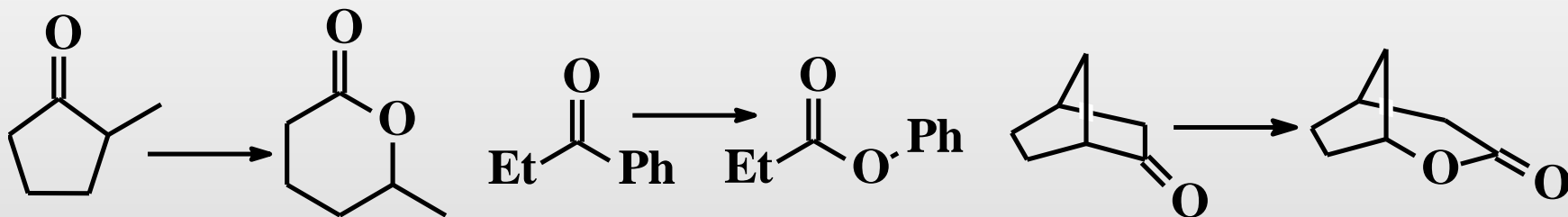
Oxidação regiosseletivas de Cetonas a esteres: Reação de Baeyer-Villiger

Oxidação de Baeyer-Villiger



Capacidade de migração: $\text{H} > \text{terc.} > \text{sec.} > \text{fenila} > \text{prim.} > \text{metila}$

Oxidação regiosseletivas de Cetonas a ésteres: Reação de Baeyer-Villiger



Exemplos Práticos

