

05/11/2024

Reações de substituição aromática

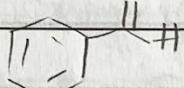
1. Reactividade de compostos aromáticos

2. Reações de S_EA_R: nitração, sulfonação, halogenação e aq./alc. de Friedel-Crafts

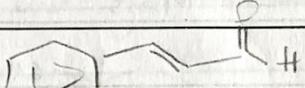
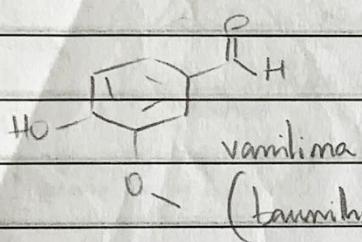
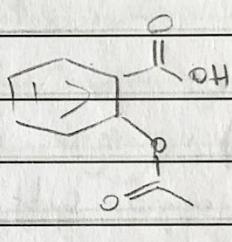
3. Efeitos diretores

Exemplos de compostos aromáticos → aroma

benzeno



benzaldeído

cinnamaldeído
(óleo de canela)vanilina
(taumína)ácido acetilsalicílico
(AAS, aspirina)

* Presença de anomas e com uma unidade C₆H₆ que mantém suas propriedades em quase todas as transformações

IA) Nomenclatura de compostos aromáticos

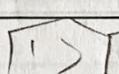
→ Compostos simples: prefixo + benzeno



fluorobenzeno



clorobenzeno

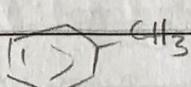
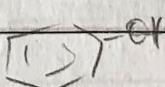


bromobenzeno



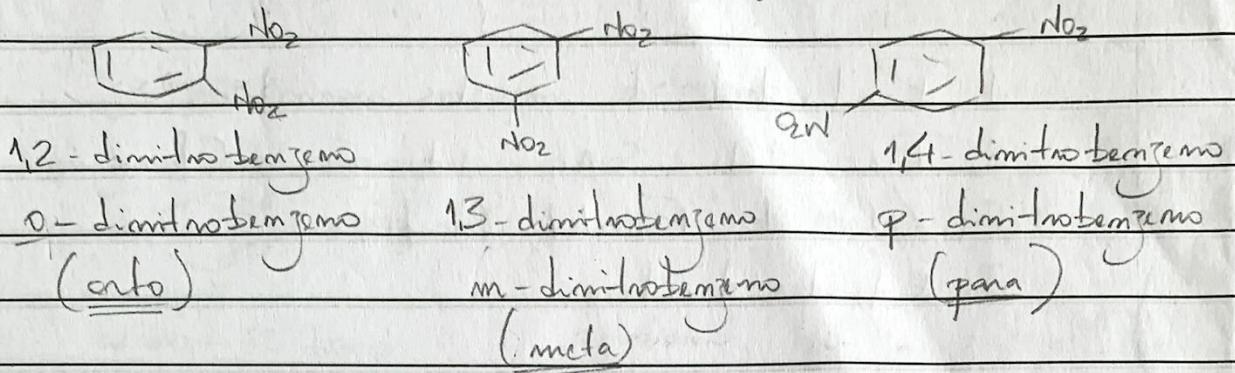
nitrobenzeno

→ nomes comuns:

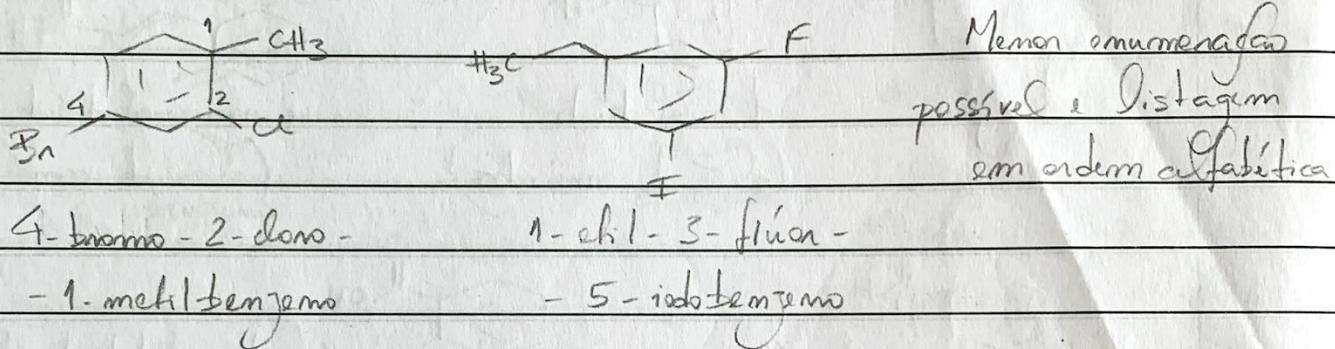
metilbenzeno
(tolueno)hidroxibenzeno
(fenol)aminobenzeno
(anilina)metoxibenzeno
(anisal)

(2)

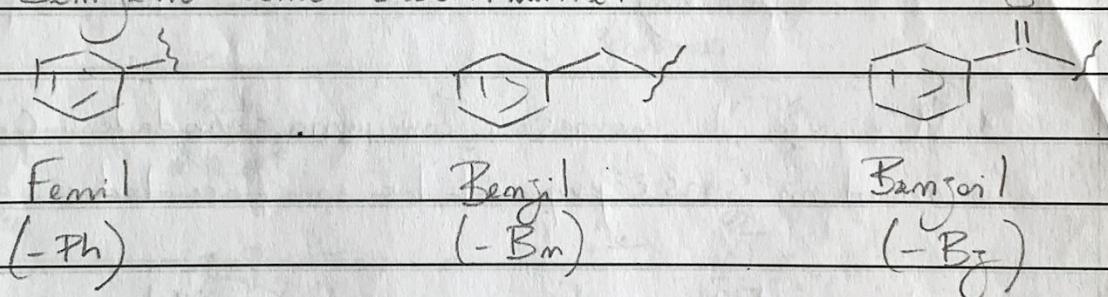
→ posições RELATIVAS (dois substituintes):



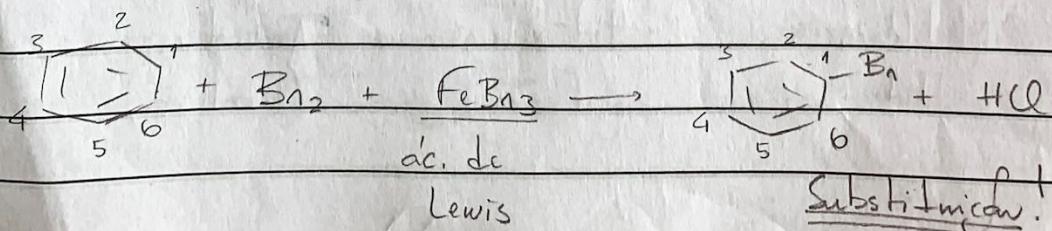
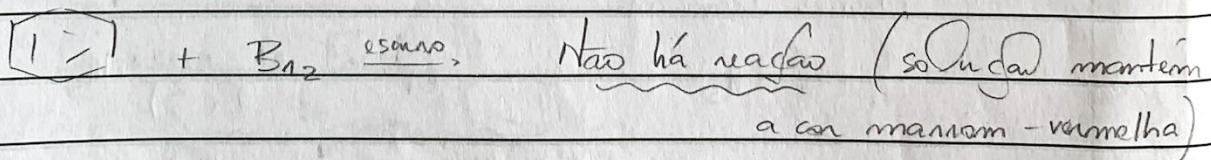
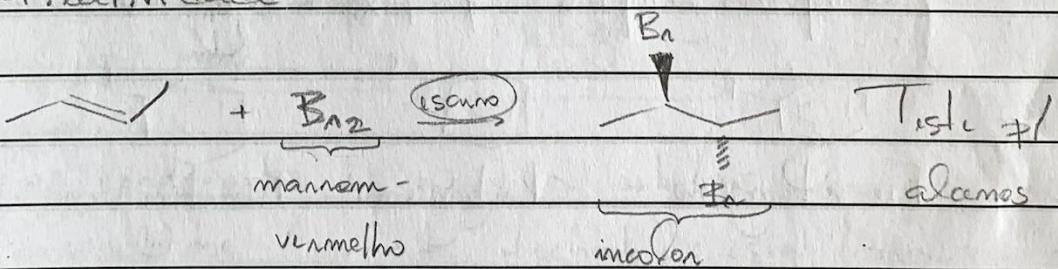
→ Mais que 2 subs: nomenclatura



→ Benzeno como substituinte:



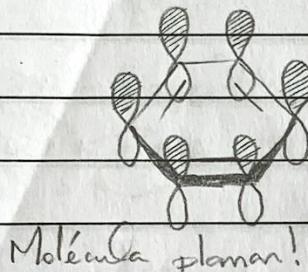
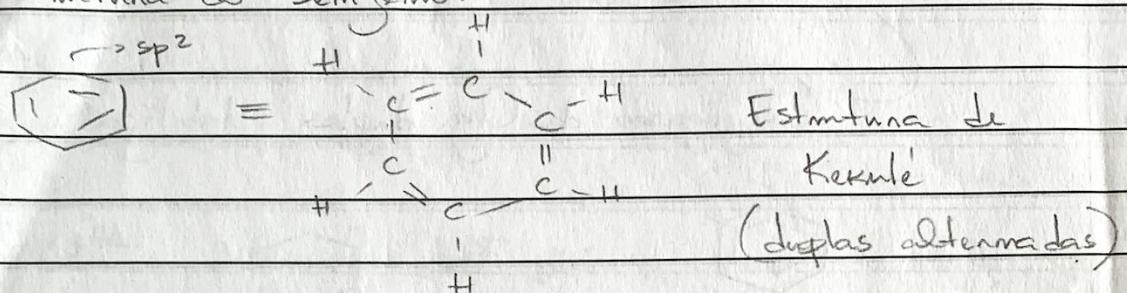
II Reatividade:



Hipóteses:

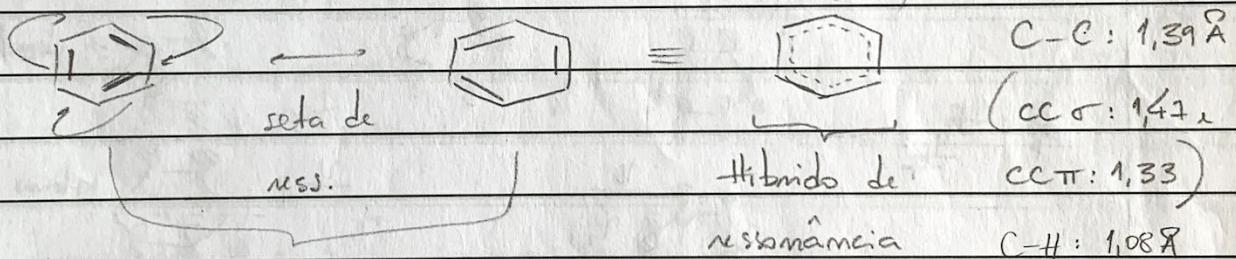
- a. H-1 mais propenso a ser substituído que os demais
- b. Todos são igualmente propensos e anteriormente equivalentes
conectados

* Estrutura do benzeno:



Orbitais $2p$ possuem energia compatível e geometria adequada para interação, promovendo conjugação (deslocalização eletrônica)

(10.1021/acs.jpclett.2c02035)



Formas canônicas

→ Não estão em equilíbrio!

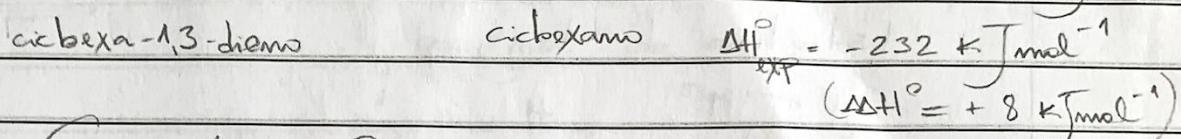
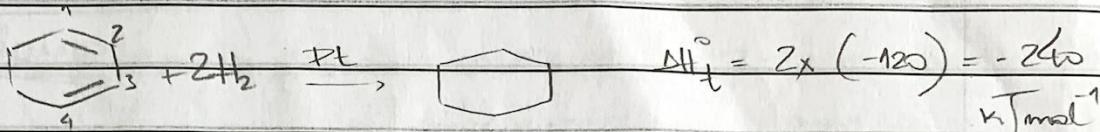
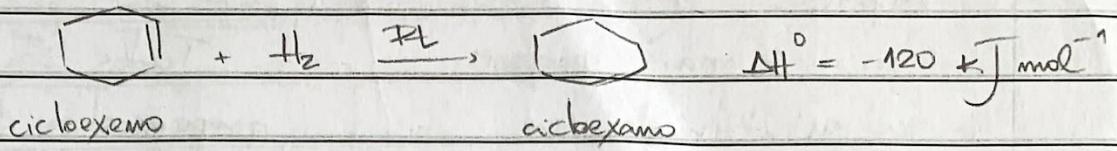
→ Todas as ligações C-C e C-H têm comprimento igual, tornando todos os átomos de C e H equivalentes entre si.

* Estabilidade de compostos aromáticos:

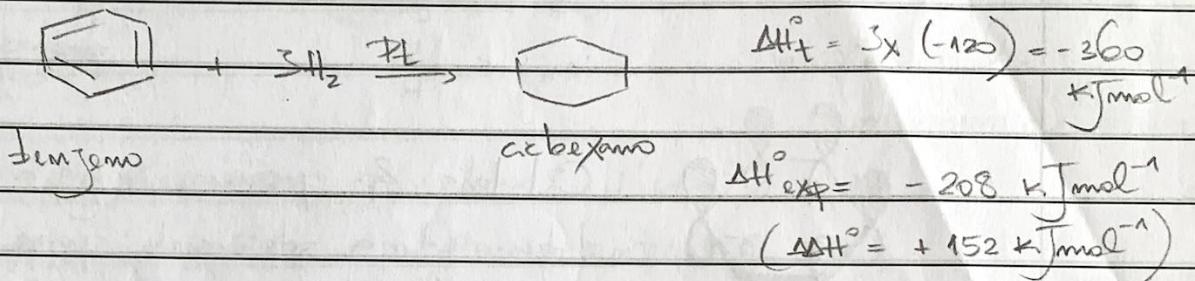
Similar às ligações C=C trans, cis e gem: cadeias de hidrogenação

4

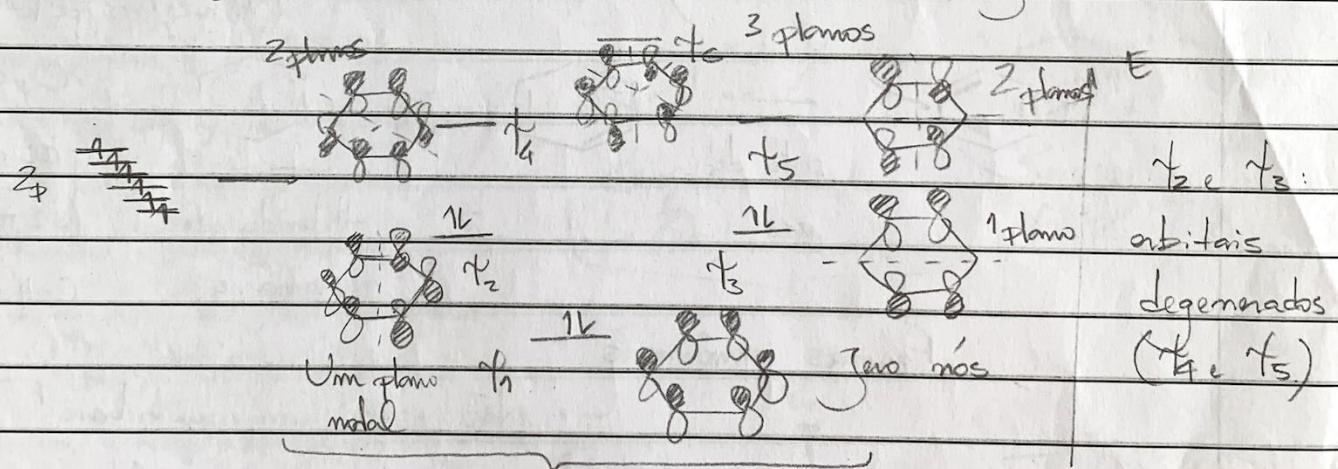
Ex.:



Conjugados das Qig. duplas estabilizam o sistema



→ Construção das arbitriares modalidades do tempo



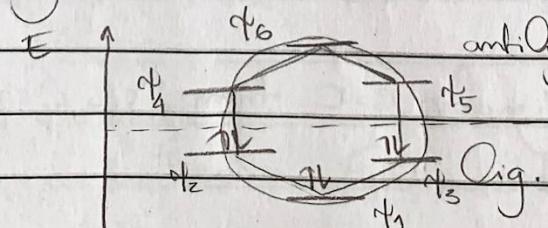
a. 3 abaixamentos de energia e orbitais Gigantes pseuondrídos com i empaquetados (comada fechada) : estabilidade !

b. Diagrama de Frost:

G. limba
horizontal as meio

5. Rapha

os orbitais



antiOrg.

5
Fig.

1. Polígono correspondente
ao n° de contornos no anel
c/ 1 vértice p/ baixo
 2. Círculo em volta
 3. Traços p/ intersetção

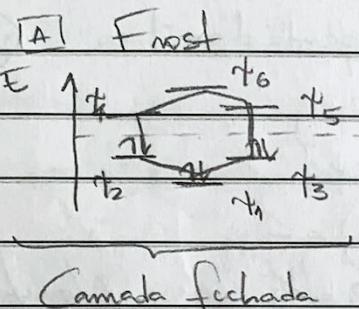
(5)

→ Critério de aromaticidade de Hückel

C. Erich Hückel, 1931

"Compostos cíclicos e planares, cuja contagem de orbitas π , quando igualada a $4m + 2$, donde $m \in \mathbb{Z}_{\geq 0}$ ($0, 1, 2, 3, \dots$) são denominados aromáticos"

Ex.: Benzeno | 



B) Hückel

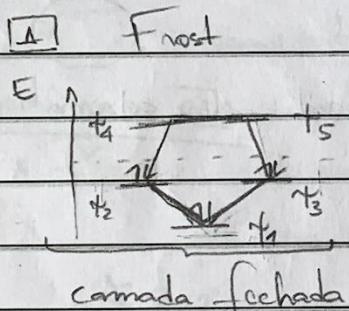
$$\sum e^- (\pi) = 6$$

$$4m + 2 = 6$$

$$m = \frac{6-2}{4} = 1, \quad 1 \in \mathbb{Z}_{\geq 0}$$

∴ benzeno é aromático

Ex.: Átomos ciclopentadienil |  → aromático!



B) Hückel

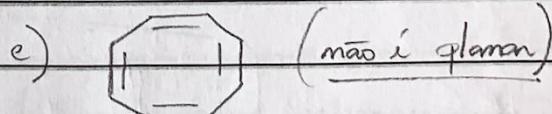
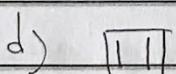
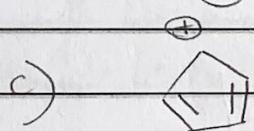
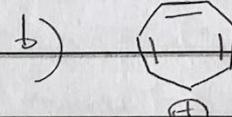
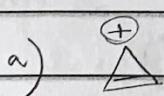
$$\sum e^- (\pi) = 6$$

$$4m + 2 = 6$$

$$m = \frac{6-2}{4} = 1, \quad 1 \in \mathbb{Z}_{\geq 0}$$

06/11

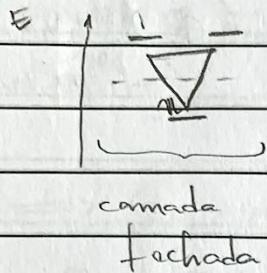
Ex.: Comente sobre a aromaticidade dos seguintes compostos:



(6)

a) Cátion ciclopropílio:  , $\Sigma e^- (\pi) = 2$

Frost



Hückel

$$\Sigma e^- (\pi) = 2$$

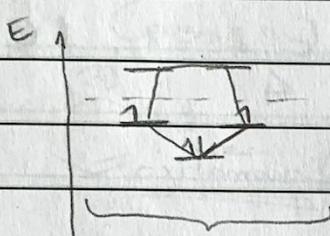
$$4m + 2 = 2, m = 0 \in \mathbb{Z}$$

∴ cátion ciclopropílio é aromático

b) Aromático

c) Cátion ciclopentadienilico:  , $\Sigma e^- (\pi) = 4$

Frost



Hückel

$$\Sigma e^- (\pi) = 4$$

$$4m + 2 = 4, m = 1/2 \notin \mathbb{Z}$$

∴ cátion cp⁺ é antiaromático

d) Antiaromático

d) Ciclooctatetraeno:  , $\Sigma e^- (\pi) = 8$

Não é planar: não aromático!

Decisão:

É planar,
cíclico e possui

óbturas π ?

sim

$$\Sigma e^- = 4m + 2$$

$m \in \mathbb{Z} \rightarrow$ aromático

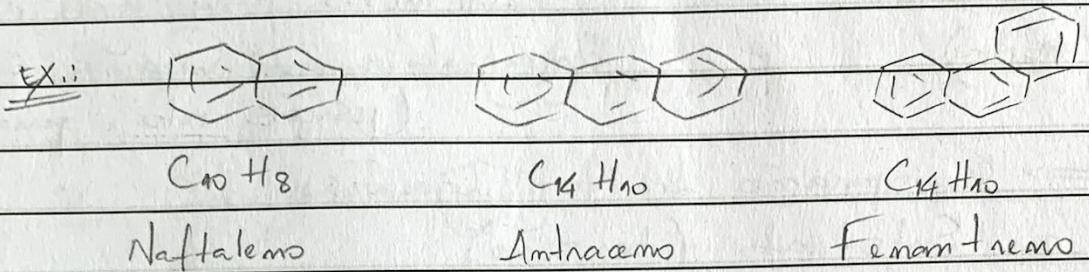
$m \notin \mathbb{Z} \rightarrow$ antiaromático

não

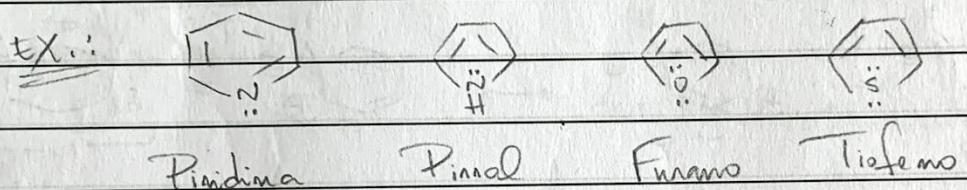
non-aromatico

* Compostos não-aromáticos têm propriedades muito distintas de aromáticos e antiaromáticos são menos estáveis que seus análogos abertos

Outros compostos aromáticos de interesse são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs ou HPA's), também chamados de benzénoides.

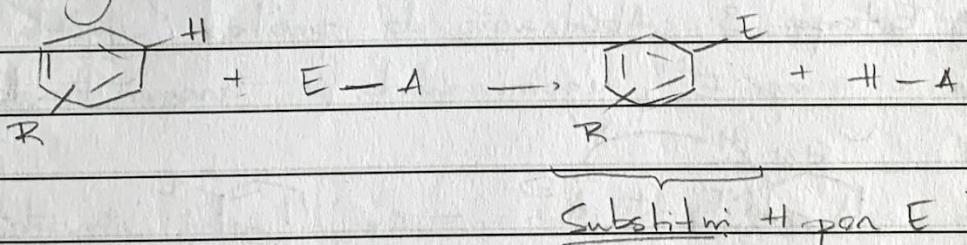


Além dos benzénoides, há os compostos heterocíclicos aromáticos



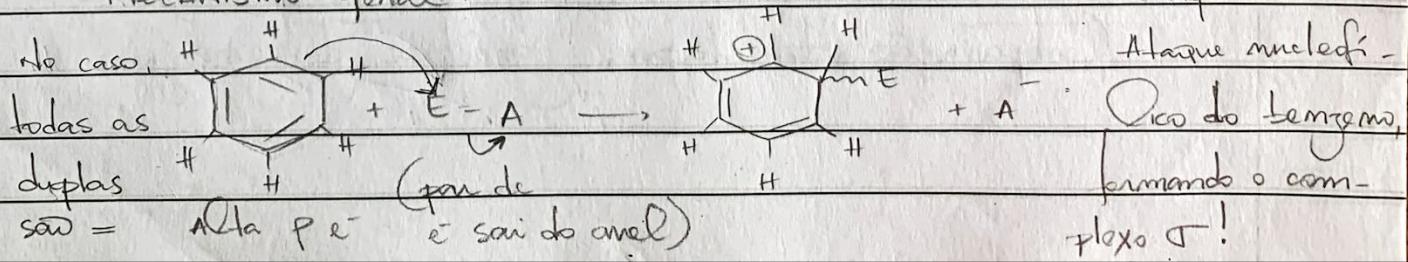
2. Reações de Substituição Eletrófila Aromática (E_Ar)

* Reação geral:

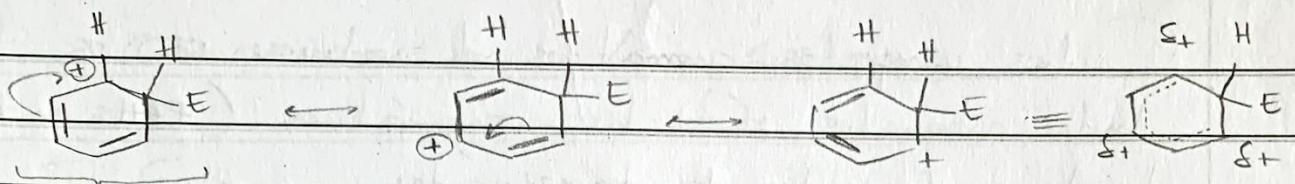


→ Estratégia importante para introduzir grupos diversos no anel aromático

Mecanismo geral:



8

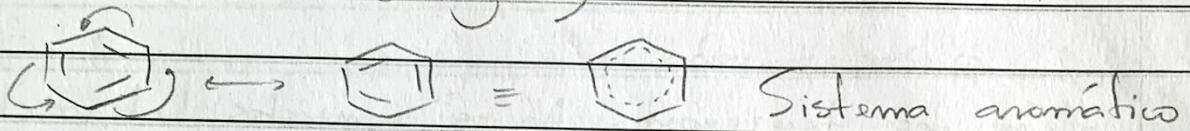


complexo σ
(ion arenílio)

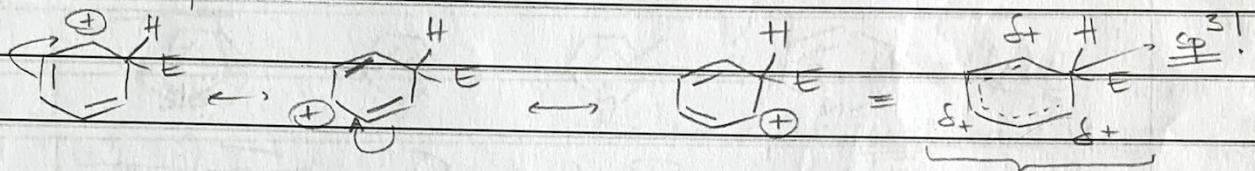
• Ión arenílio possui carga positiva conjugada com as ligações C=C!
(posições meta e para)

\Rightarrow Comparação de conjugações:

a. Substrato (benzeno):

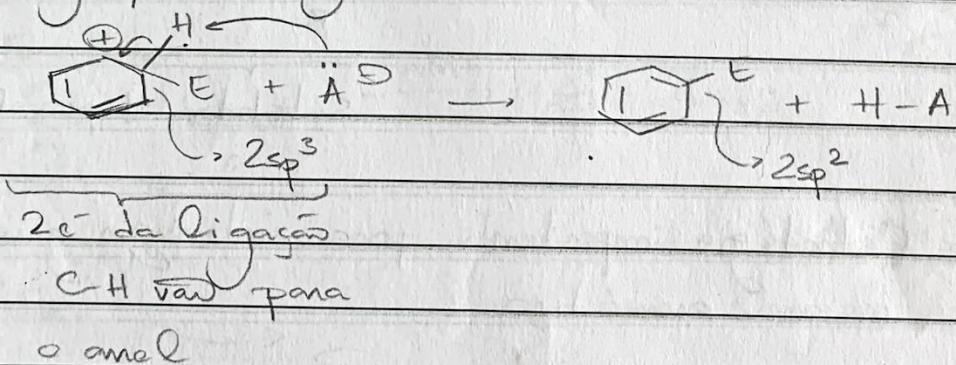


b. Complexo σ :



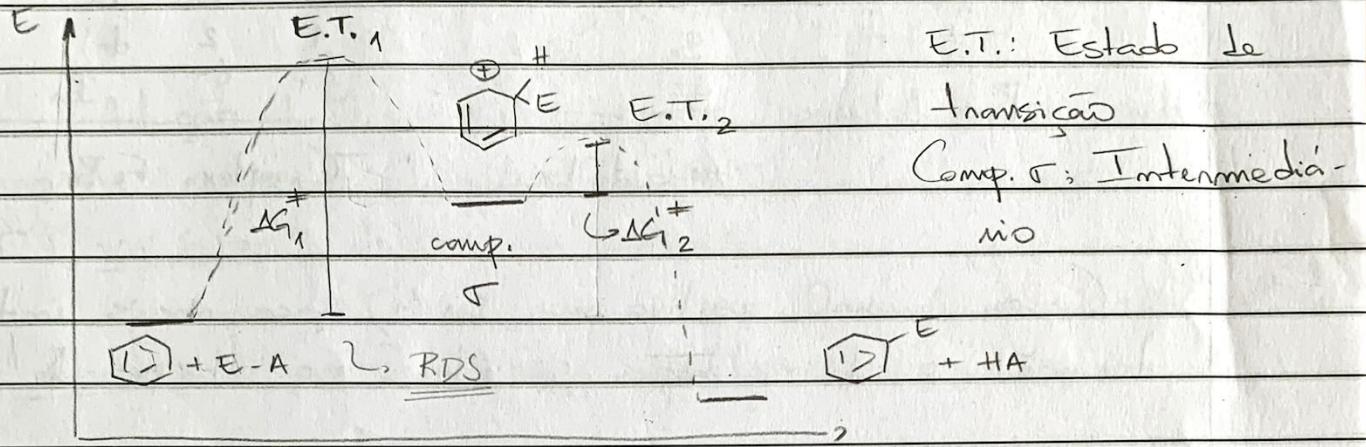
A quebra da aromaticidade faz com que o intermedíario tenha E maior que o benzeno

• Etapa 2: Abstração do próton ligado ao carbono com o grupo E, regenerando a aromaticidade



Comparação de etapas: gráfico de energia

- a. Etapa 1 (complexo τ): quebra da aromaticidade (9)
de desestabiliza o sistema (endotérmica)
- b. Etapa 2: restauração da aromaticidade estabiliza o sistema (exotérmica)



Coordenada de reação

* ΔG_1^{\ddagger} e ΔG_2^{\ddagger} : Variação de energia de Gibbs de transição

ΔG_1^{\ddagger} : barreira energética para formar o complexo- τ

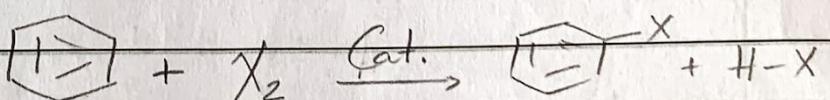
ΔG_2^{\ddagger} : " " para formar o produto

→ $\Delta G_1^{\ddagger} > \Delta G_2^{\ddagger}$: Complexo τ é mais difícil de formar que o produto

→ Formação do complexo τ é a etapa lenta e determinante da velocidade. Logo, mudanças no anel aromático, alterando a instabilidade do complexo τ , impactam mais que mudanças no E-A!

2a. Halogenações de anéis aromáticos

Reação geral:

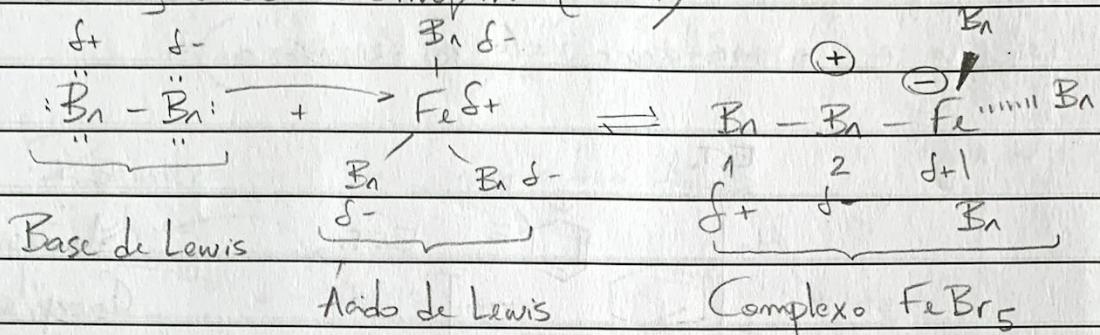


X = Cl, Cat. = AlCl₃ ou FeCl₃

Bn, Cat. = FeBn₃

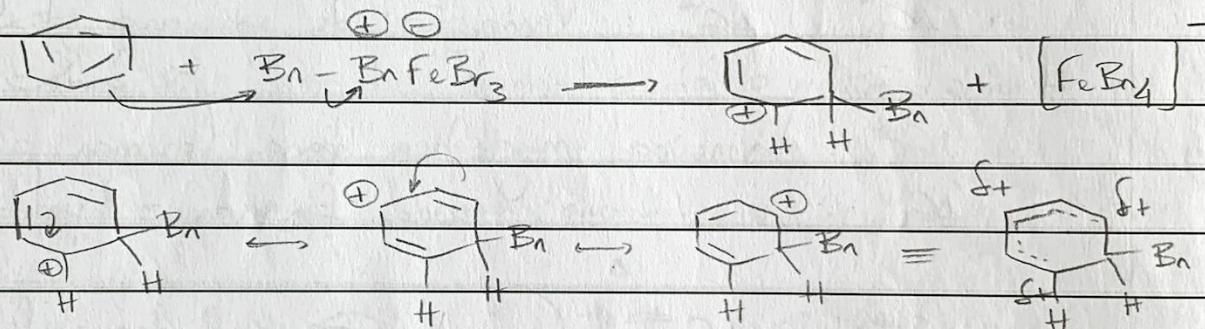
Mecanismo:

a. Formação do Octrófilo (E-A):



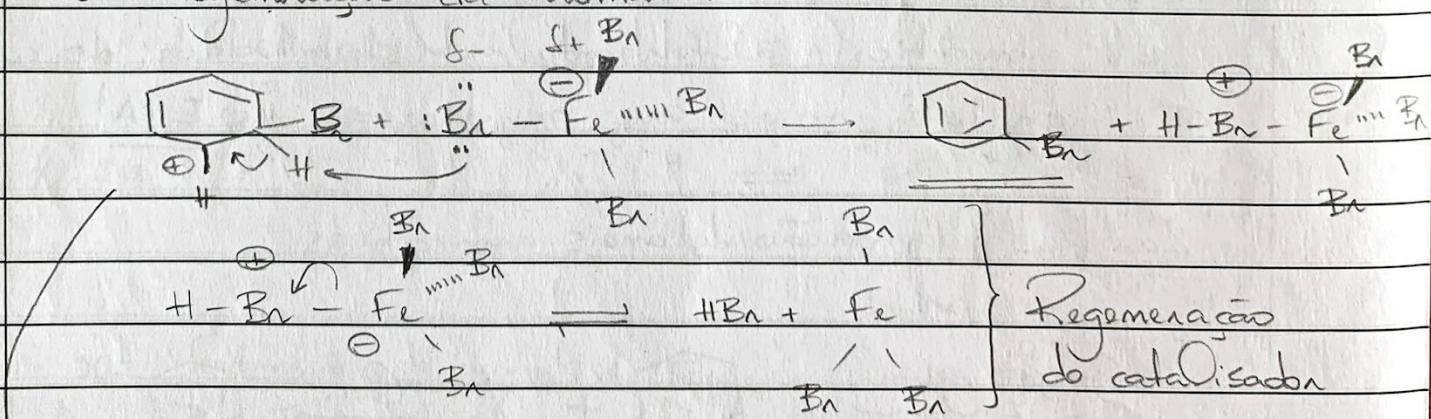
Carga parcial positiva no Br_1 (1) fica mais intensa, tornando o átomo mais suscetível ao ataque dos benzêns.

b. Formação do complexo σ:



Complexo σ (com anísmo) e sua deslocalização eletrônica

c. Regeneração da aromaticidade:



Sempre abstrai o próton do C-E, p/ restaurar a aromaticidade

→ Mecanismo c/ Cl_2 e $\text{AlCl}_3/\text{FeCl}_3$ é idêntico

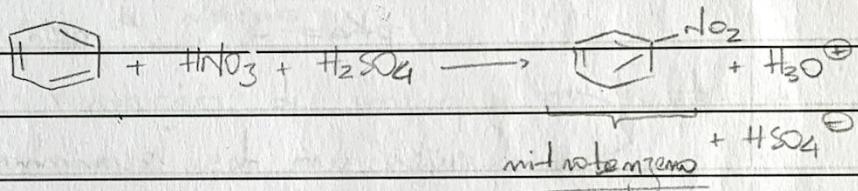
* Adição de F_2 : Difícil. Limita a apenas uma substituição, pelo F_2 ser muito reativo.

Adição de I_2 : Como o I_2 é muito pouco reativo, agentes oxidantes como HNO_3 , HNO_2 e CuT_2 , formando I^+ in situ, devem ser usados

12/11

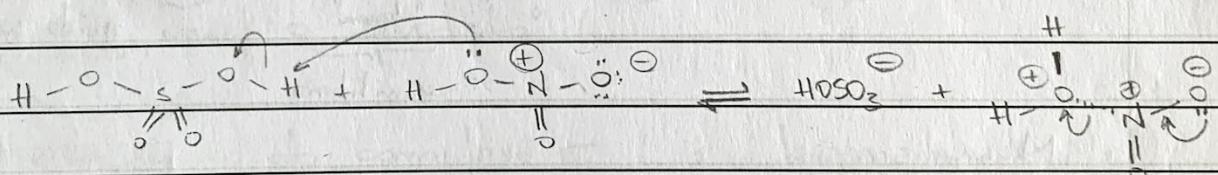
[2b..] Nitração de anéis aromáticos

Reação geral:



Mecanismo:

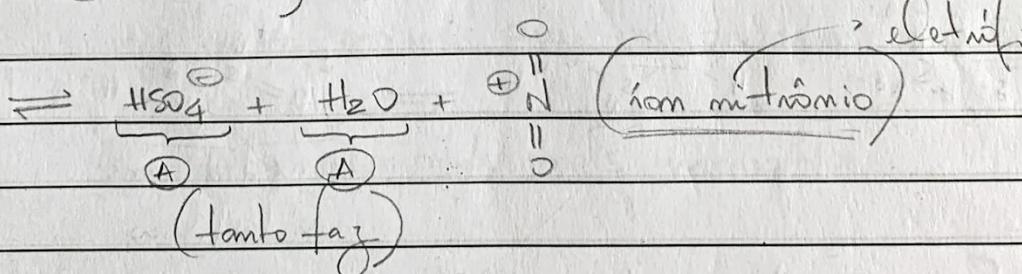
a. Formação do Electrófilo (E-A):



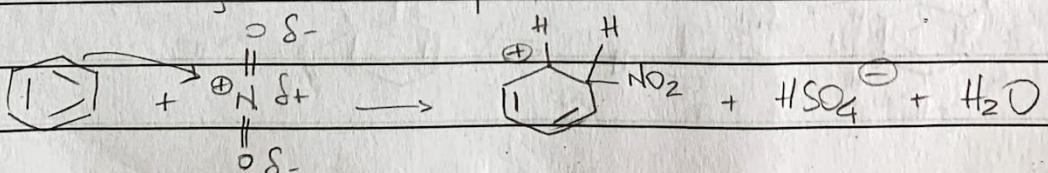
$\text{pK}_a = -3,0$

$\text{pK}_a = -1,3$

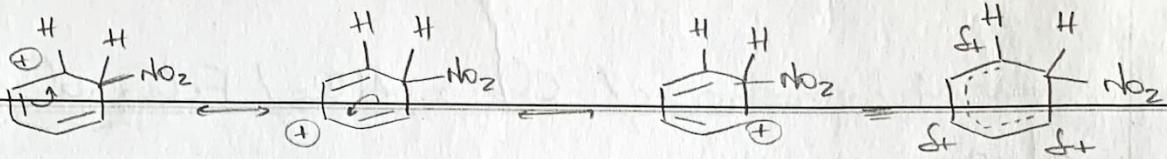
(mais ácido)



b. Formação do complexo - T :

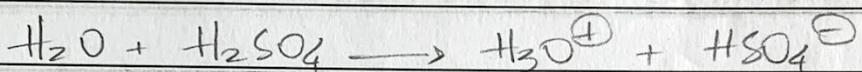
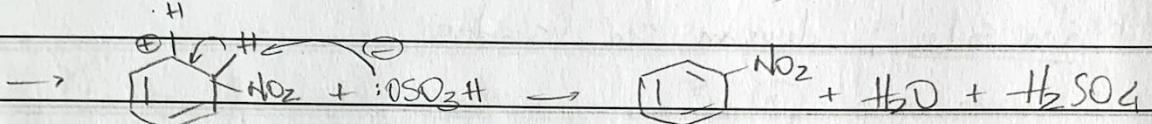
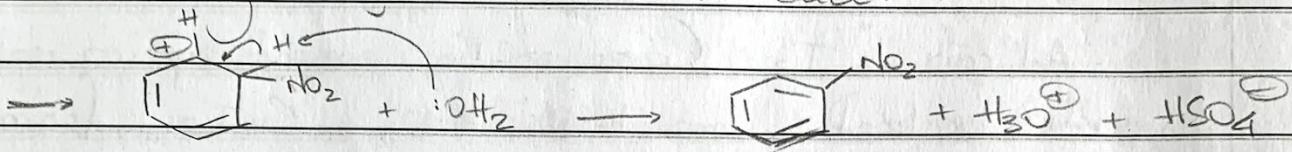


12



Complexo σ (ion anônio) e
sua deslocalização tetraônica

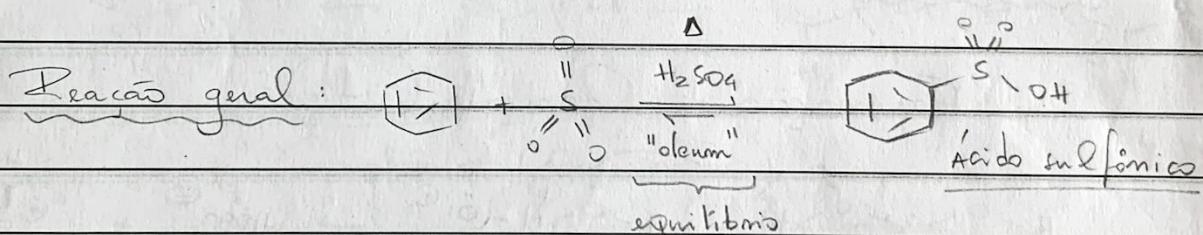
c. Regeneração da aromaticidade:



$$pK_a = -3 \quad pK_a = 0$$

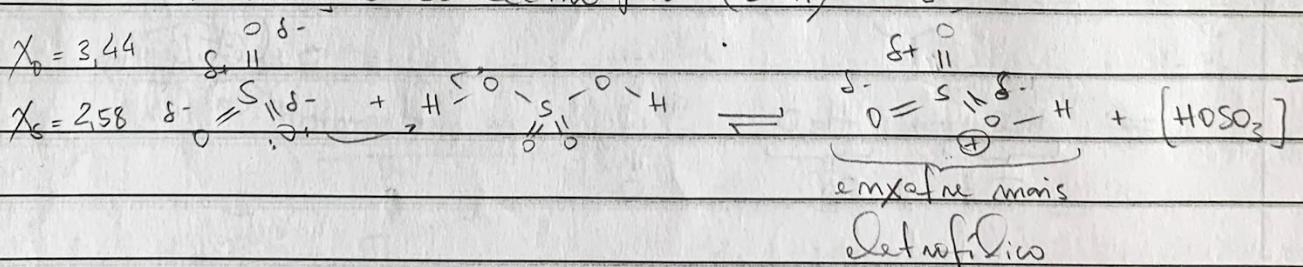
Qualquer um dos caminhos dá o mesmo produto

12c. Sulfonação de anéis aromáticos

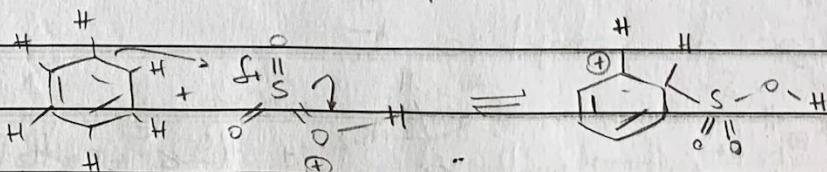


Mecanismo:

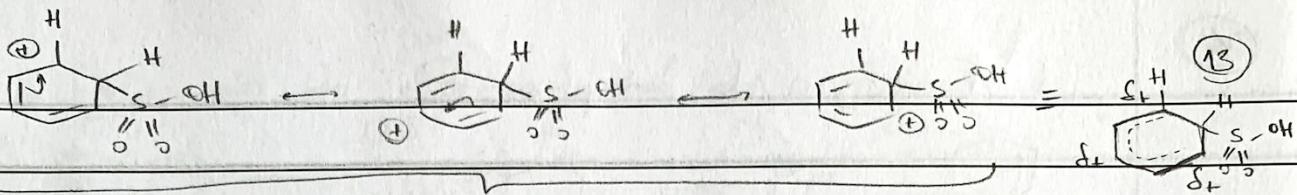
a. Formação do eletrofilo (E-A):



b. Formação do complexo- σ

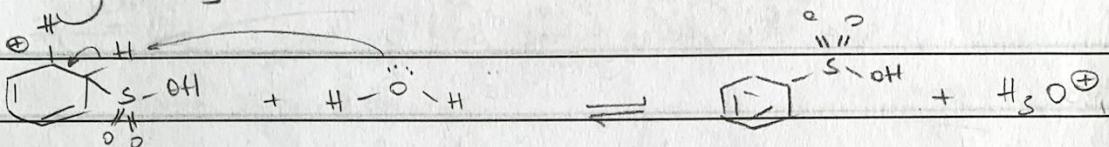


12/11

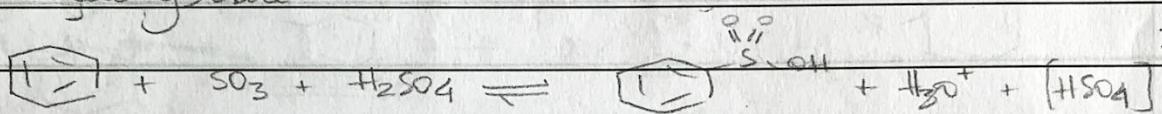


Complexo- σ (íon anônimo) e sua deslocalização tetraédrica

c. Regeneração da aromaticidade



Reação global



⇒ Reação está em equilíbrio:

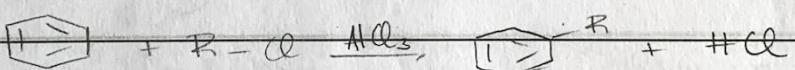
Adicionam SO_3 ou concentram H_2SO_4 : - sulfonação

Grupo
potente

Remover SO_3 ou diluir o H_2SO_4 : desulfonação

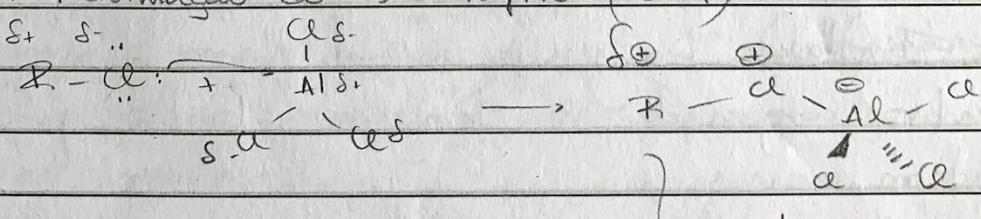
2d.1 Reações de Friedel-Crafts: alquilacão

Reação geral:

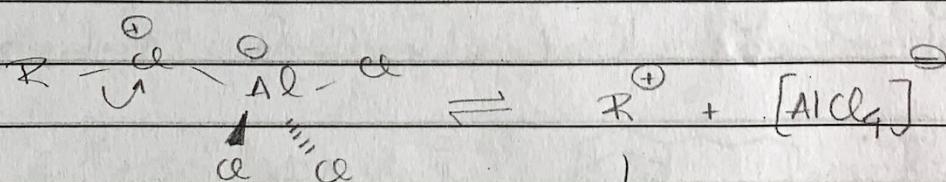


Mecanismo:

a. Formação do Octrofílio ($E-A$)



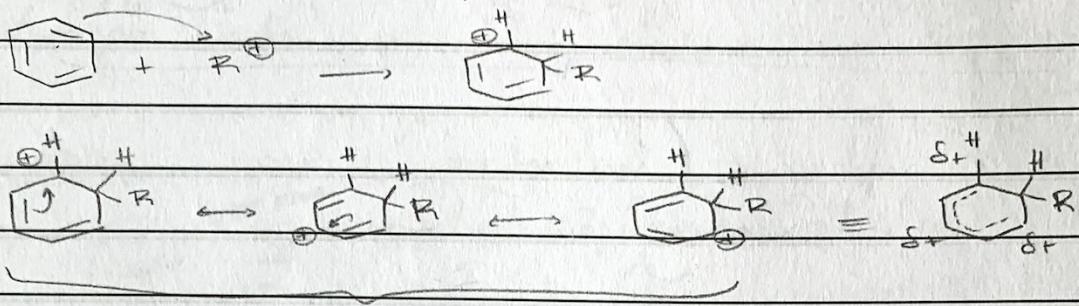
carbono mais Octrofílico



forma tanto com carbocations estáveis! (2° e 3°)

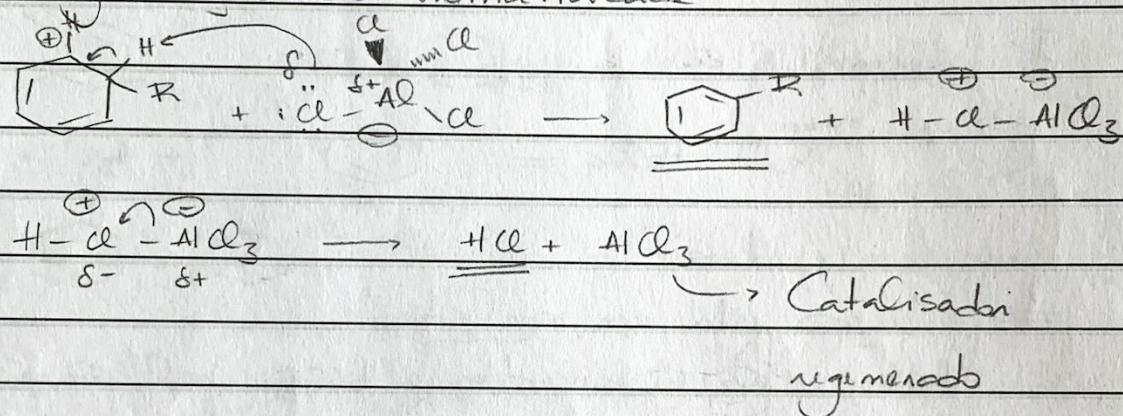
4

b. Formação do complexo -σ



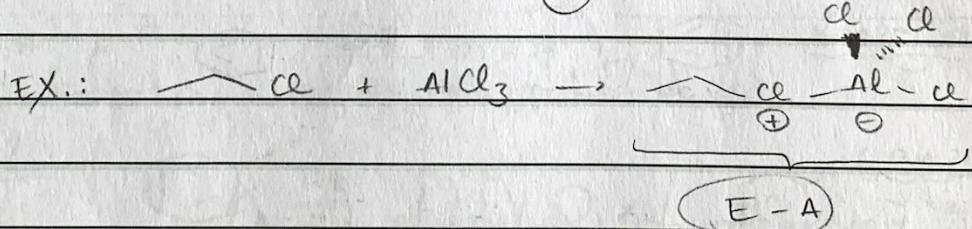
Complexo -σ (íon aniônico) e
sua Delocalização Aretâmica

c. Regeneração da aromaticidade:



Pontos importantes:

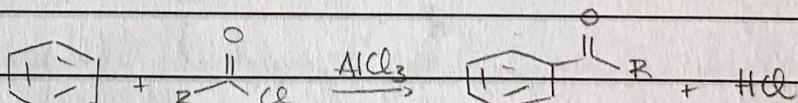
* Halogênios secundários e terciários geram carbocátions parcialmente. Primários não geram, pois são instáveis



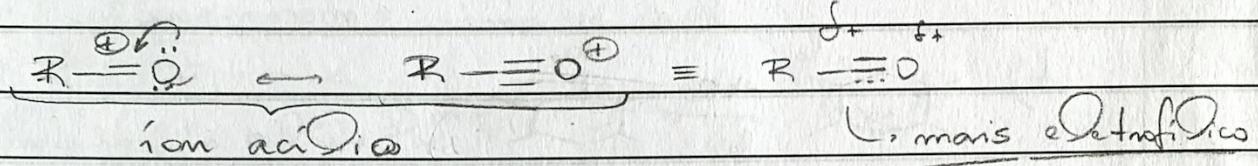
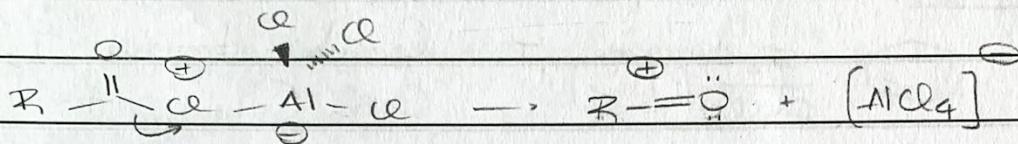
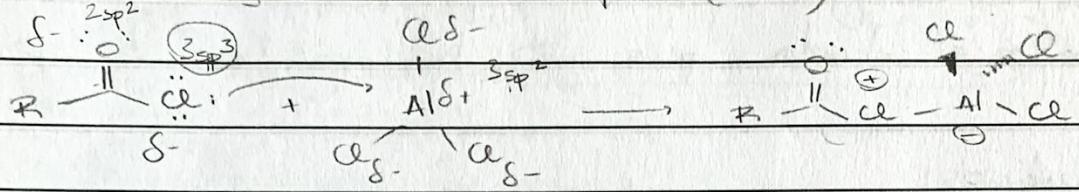
* Instalar um grupo alquil torna o anel mais reativo comparado ao benzene. Então, polialquilações podem ocorrer

2e. Reações de Friedel-Crafts : Alquilações

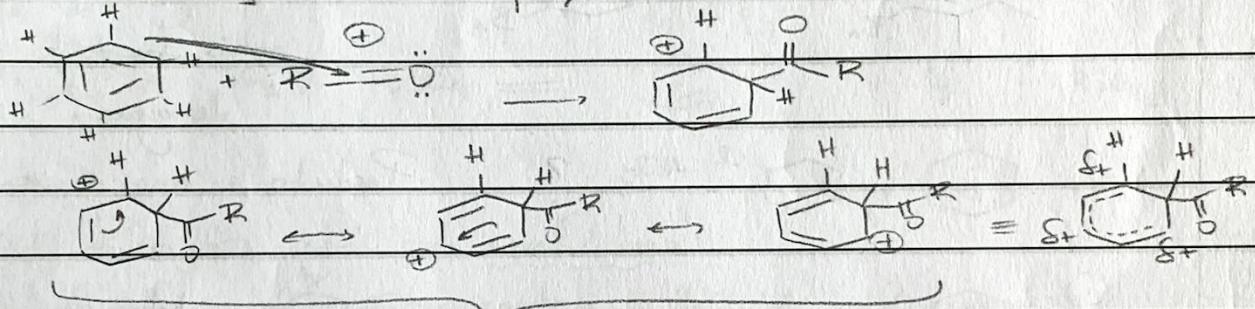
Reação geral:



a. Formação do Octófilo ($E-A$):

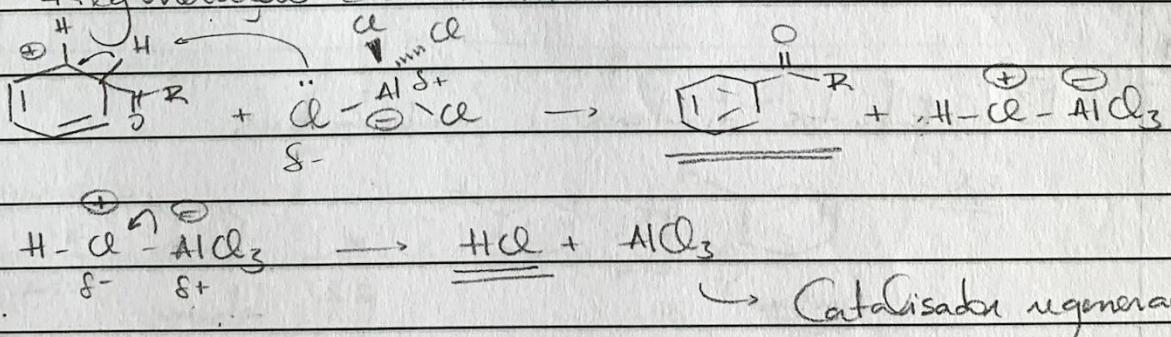


b. Formação do complexo $-S$:



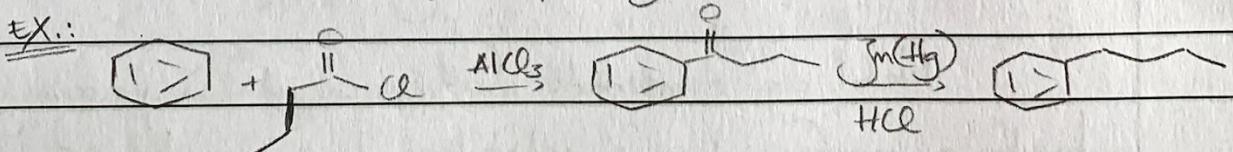
Complexo $-S$ (ion-pair) e sua deslocalização eletrônica

c. Regeneração da aromaticidade:



Pontos importantes:

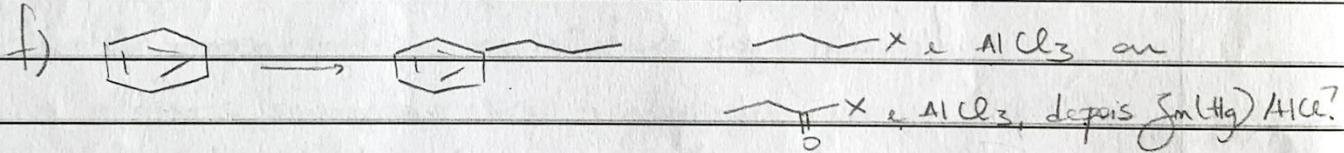
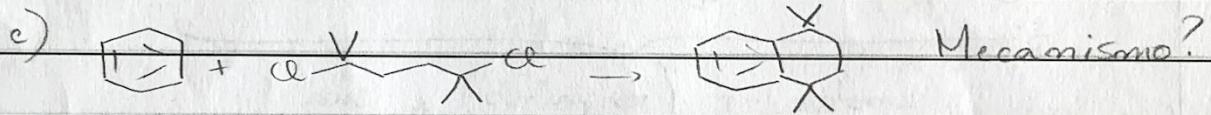
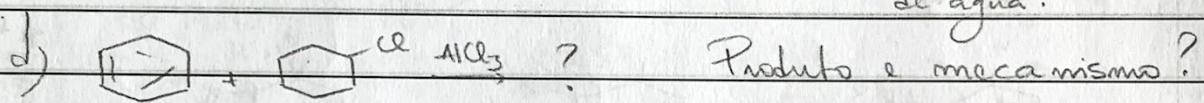
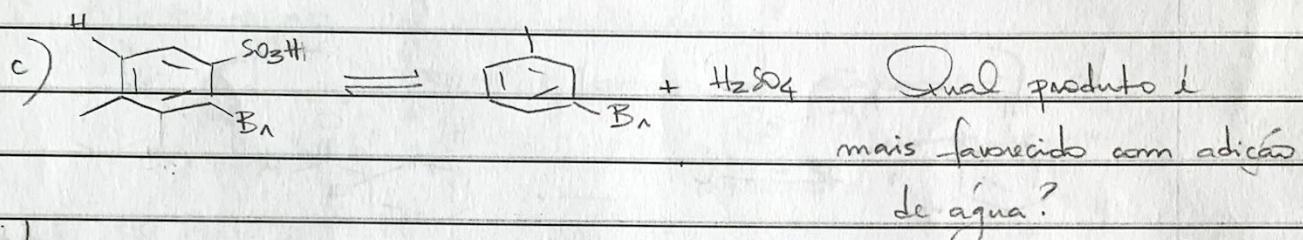
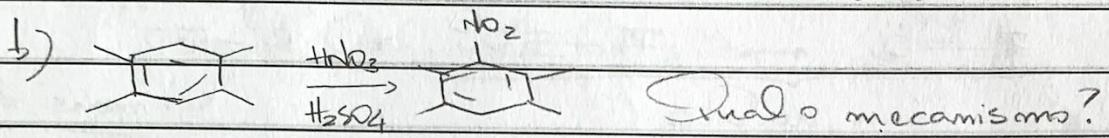
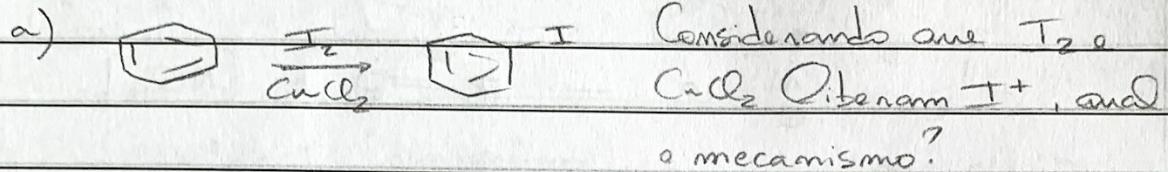
* Produto pode ser reduzido com amálgama de zinco e Hg (redução de Clemmensen), produzindo o alceno correspondente



(16)

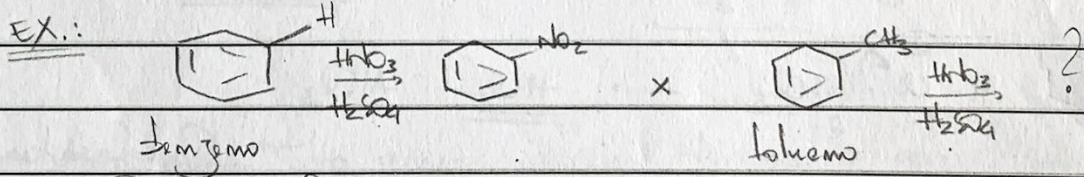
Essa estratégia é usada sempre melhor que a Quiçagá direta, pois não há mistura de produtos

Exercícios:



13/11

13.1 Efeitos diretos e modulações

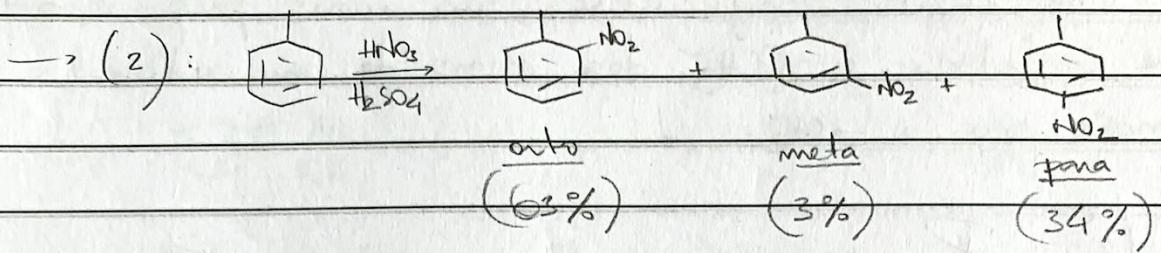
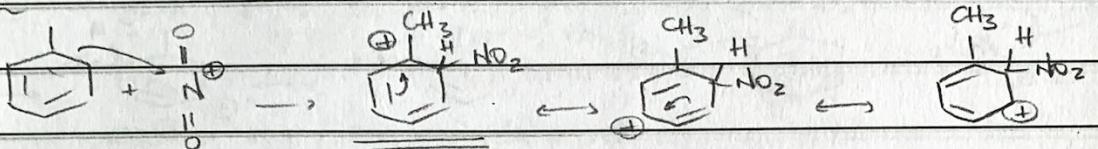
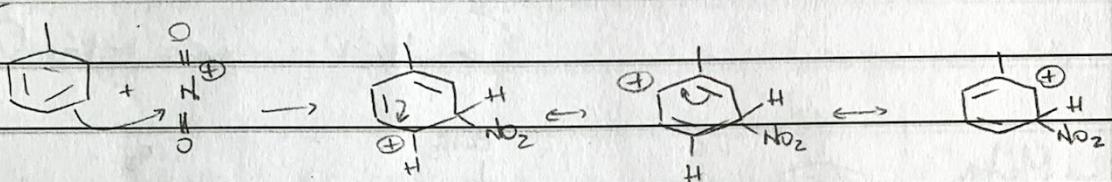
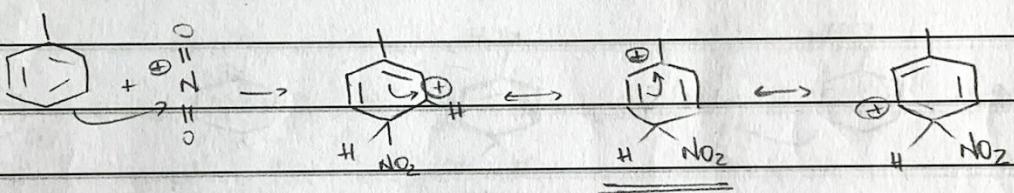


- (1) Qual o efeito do grupo metil na velocidade da reação?
- (2) Qual o efeito do grupo metil na regioquímica da reação?

$\rightarrow (1): k_{\text{tolueno}} \approx 25 \times k_{\text{benjino}}$

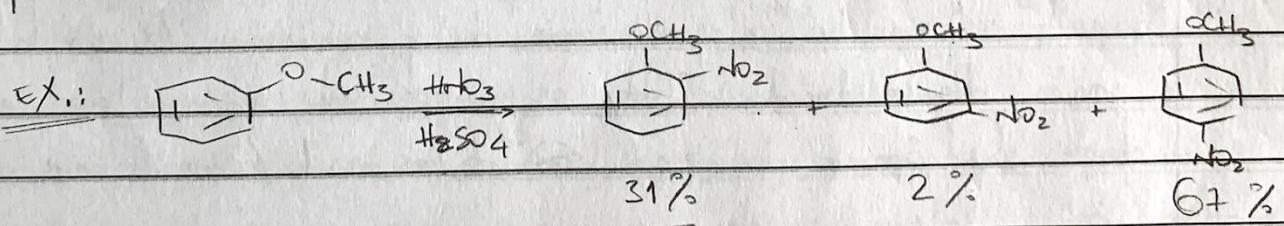
Metil da densidade eletrônica por hiperconjugação, aumentando a nucleofilia e estabilizando o complexo σ

13/M

Ortho:Meta:Para:

Ataques ortho e para possuem estabilização adicional da carga positiva pelo grupo doador de elétrons, sendo mais favorecidos que o ataque meta.

O grupo CH_3 oferece impedimento espacial para a aproximação do E^+ na posição ortho. Mas, há duas posições ortho e uma para. Nesse caso, a estatística prevalece frente ao efeito espacial do substituinte.



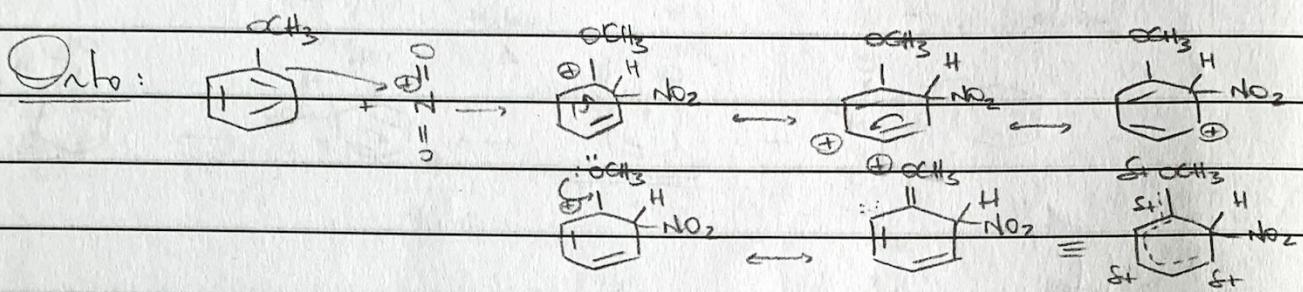
(1) $K_{\text{anisal}} \approx 400 \times K_{\text{tolueno}} \Rightarrow$ anel ativado (grupo doador)

Grupo OCH_3 retira por indução mas faz conjugação.

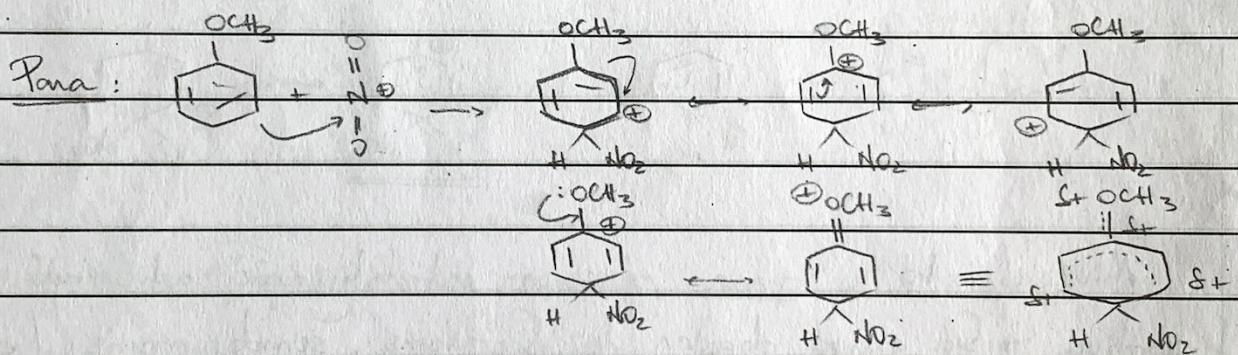
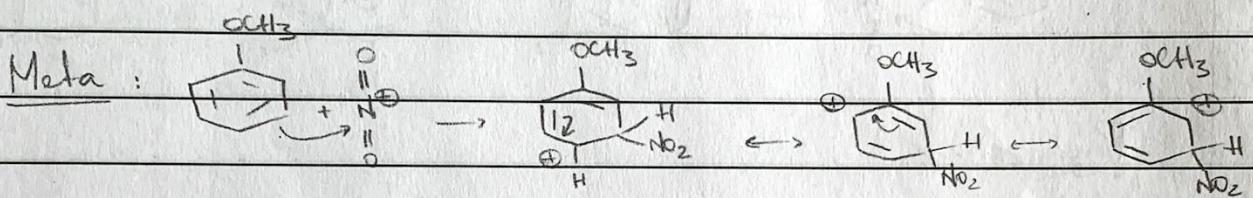
(18)

Como efeitos conjugativos são mais predominantes que inductivos, o $-\text{OCH}_3$ doa mais do que nitro, e doa mais que o $-\text{CH}_3$.

(2) : Regiocimica:



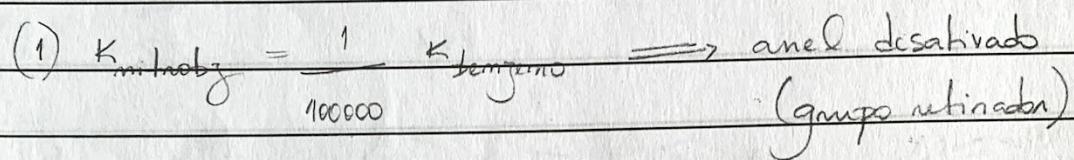
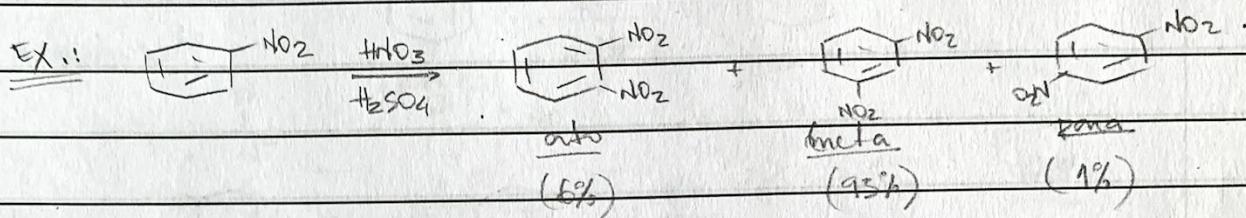
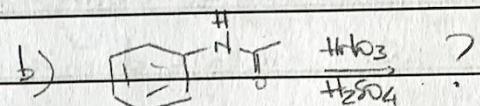
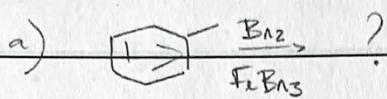
Complexo - r mais estável por conjugação



No caso, o tamanho do grupo OCH_3 é significativo, fazendo com que o efeito espacial sobreponha o estatístico, favorecendo o produto para-nitrido.

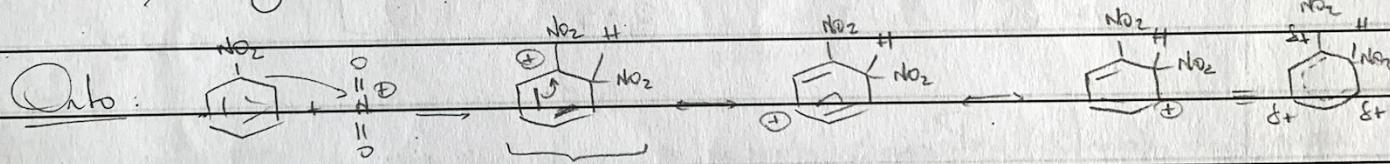
Tanto para o hidrogênio (H_3) quanto para o anisôl (OCH_3), parece-se que há a preferência da formação do produto ortho/para disubstituído. Todos os grupos que aumentam a densidade eletrônica do anel são ditos ortho/para dirigentes.

Exercícios:

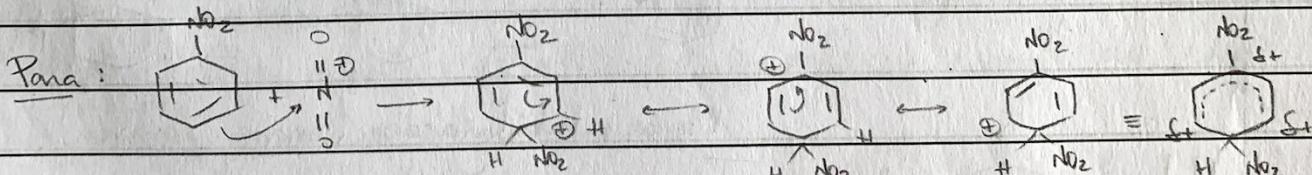
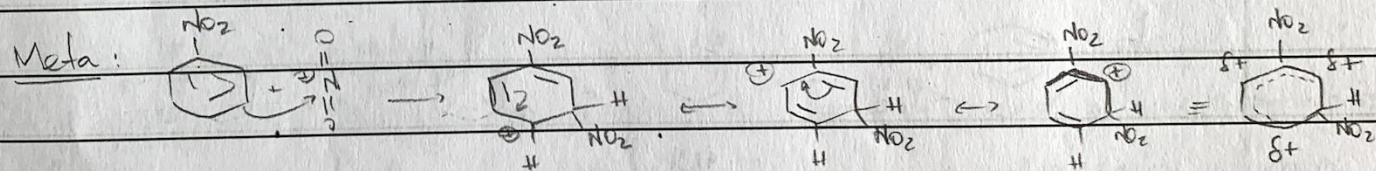


Grupo -NO₂ retira é por indução E por conjugação (ressonância), tornando o anel menos reativo.

(2) Região anímica:



altamente instável



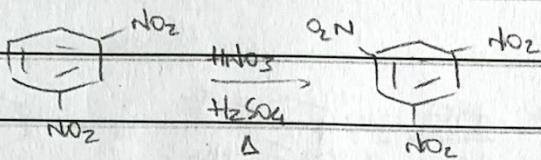
altamente instável

O produto nitrado nas posições onto/para passa por um complexo-T menos estável que na posição meta. Nesse, a carga positiva não fica em nenhuma posição vizinha ao grupo fundamentalmente retinado.

20

Sendo assim, tem-se que o grupo NO_2 , fortemente retinador, é meta-dimigante. De fato, a maioria dos retinadores são meta-dimigantes.

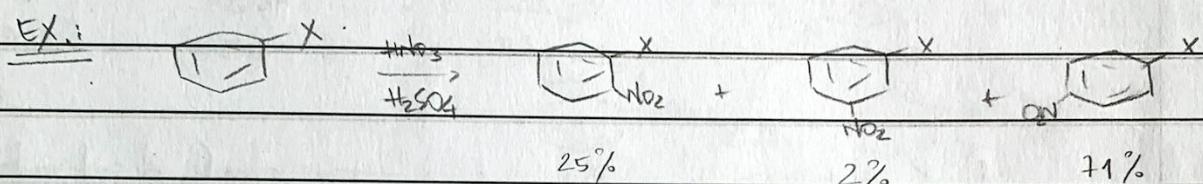
Exercício:



Por que Δ?

Mecanismo?

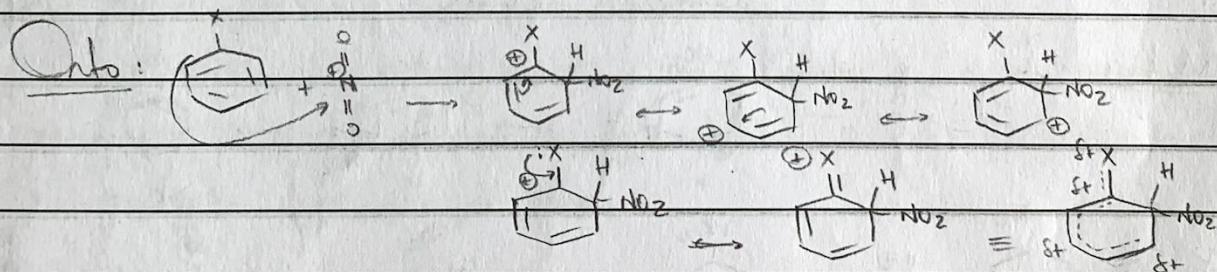
Ex.:

(1) $A_n - X$ | Taxa relativa

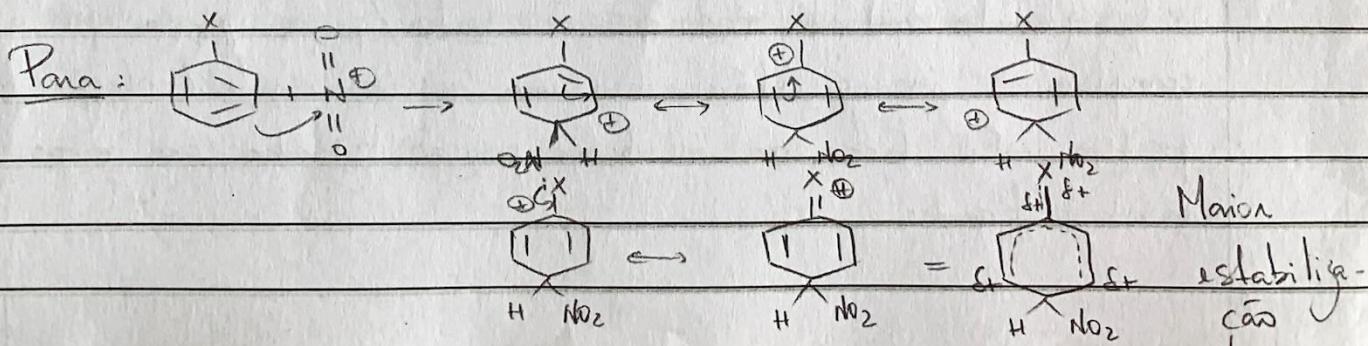
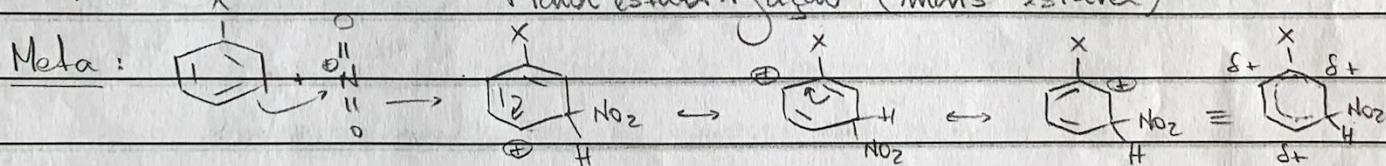
$A_n - H$	(1)
$A_n - F$	0,11
$A_n - Cl$	0,02
$A_n - Br$	0,06
$A_n - I$	0,13

No geral, são desativantes do anel benzenico.

(2) Regioquímica:



Maior estabilização (mais estável)



Mais

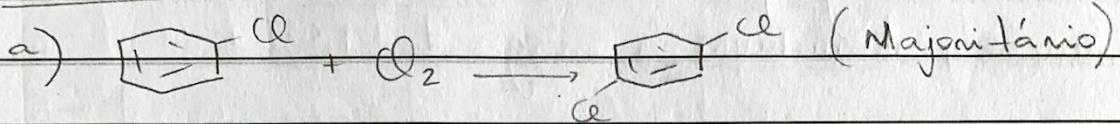
estabiliza-

13/11

21

Embora os halogénios sejam desativantes do anel aromático, restando densidade eletrônica, ainda são onto / para dirigentes, ao contrário dos outros grupos retiradores

EXERCÍCIOS:

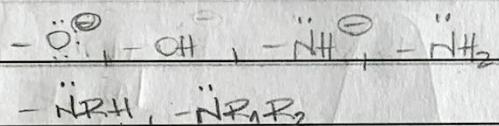


Precisa de catalisador (AlCl_3)?

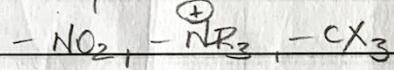
Justifique a regiosomérica mostrada

Efeitos de substituintes

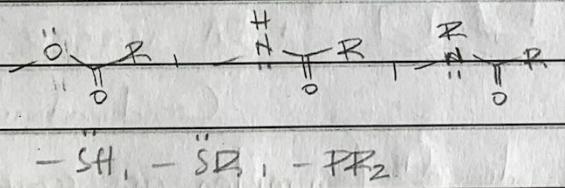
* Fortemente ativadores:



* Desativadores fortes

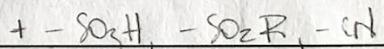


* Ativadores moderados:

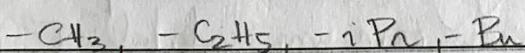


meta-dirigentes

onto/para-
dirigentes

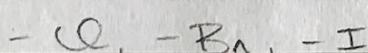


* Ativadores fracos:



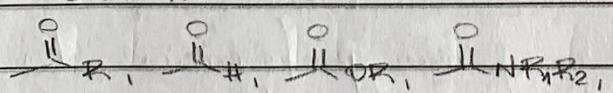
- F: anômala (ativador

* Desativadores fracos:



em p.e. desativador em t.e.
m, pela eletronegatividade)

* Desativadores moderados:



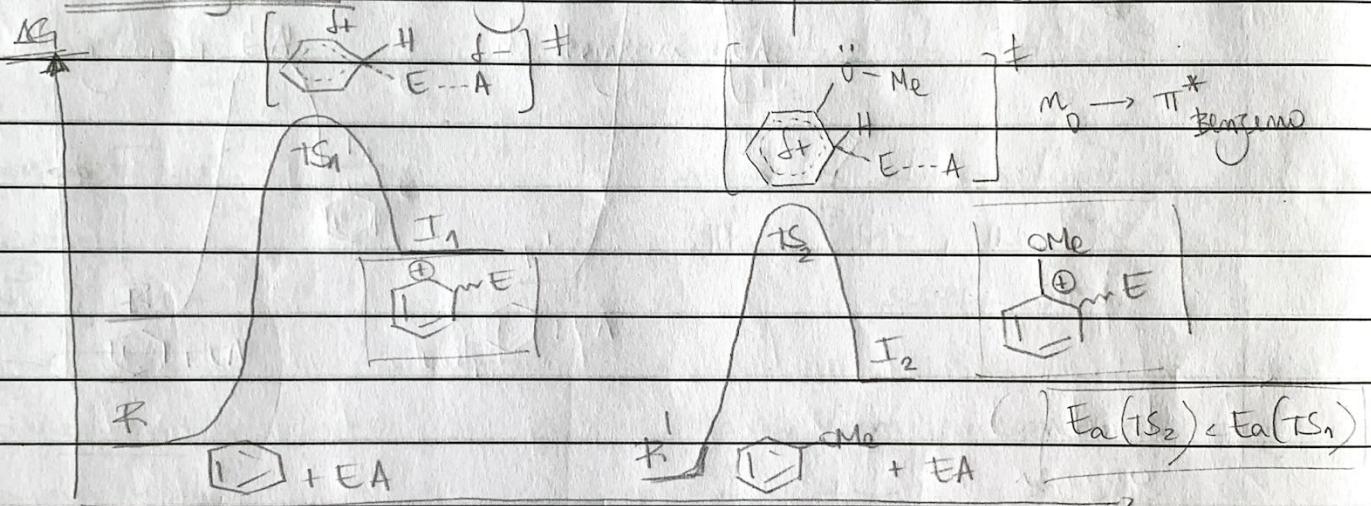
meta-dirigentes

Do ponto de vista enérgético, a presença de grupos ativantes / desativantes irá modular a energia do TS da RDS (formação do complexo- σ), pois muda a velocidade da reação.

→ Como grupos doadores AUMENTAM a velocidade de reação, diminuem a energia do TS;

→ Como grupos retinadores DIMINUEM a velocidade de reação, AUMENTAM a energia do TS.

Situação 1: Benzeno x Grupos doadores:

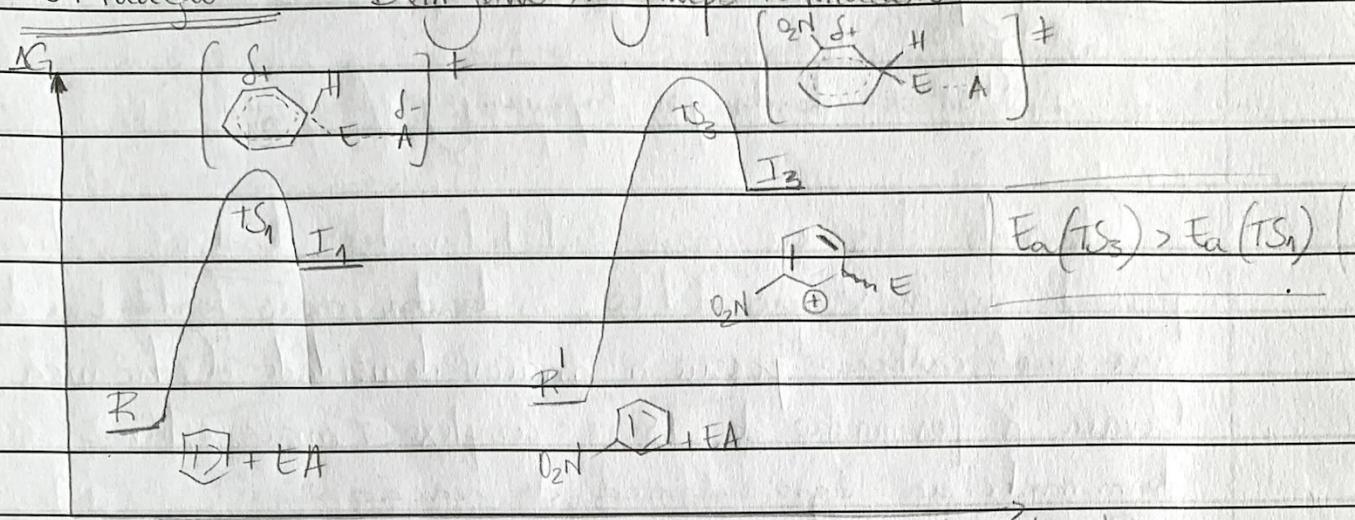


Coordenada de reação

TS possui alta densidade de δ^+ (similar ao complexo- σ) que é estabilizada pela conjugação com o par de elétrons não ligante ($m \rightarrow \pi^*$) ou com um orbital σ ($\sigma \rightarrow \pi^*$). Embora o mesmo efeito ocorra no intermediário, o impacto na velocidade se dá pela estabilização do TS.

É importante notar que a direcionalidade de E pode ser alterada por efeitos estéricos. Porém, o efeito tetônico ainda será responsável pelas posições preferenciais. Por exemplo, um grupo metoxi pode ser volumoso suficiente para ser *p*-dirigente, mas não será *m*-dirigente.

Situação 2: Bem Jeno x grupo retirador



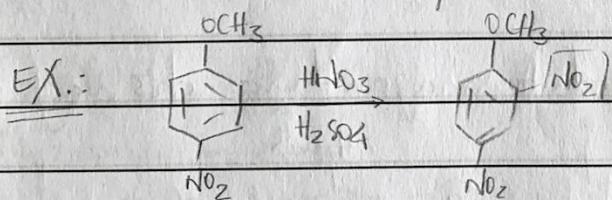
Coordenada de reação

Como o TS possui carga parcial positiva, a presença de um grupo retirador (H e/ou r) desestabiliza o TS e diminui a velocidade de reação.

→ Efeitos diretores em benzenos dissubstituídos

Quando o benzeno possui dois substituintes, existem 3 situações possíveis:

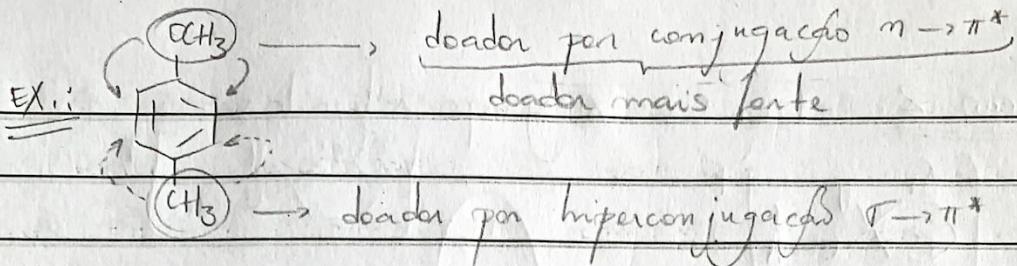
[1] Os substituintes possuem orientação cooperativa:



Nesse caso, grupo OCH_3 é o-p-dirigente e o grupo NO_2 é m-dirigente. Como os grupos estão na posição relativa p, seus efeitos diretores contribuem para o aumento de densidade eletrônica na mesma posição (σ ao OCH_3 e m ao NO_2).

[2] Dois substituintes ativantes ou desativantes orientam posições distintas competitivamente:

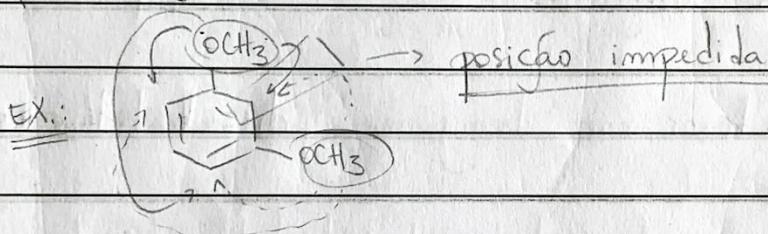
(24)



Quando dois ou mais substituintes doadores estiverem presentes no anel aromático, o doador mais forte irá determinar qual carbono possui a maior densidade eletrônica e que levará à formação do TS e complexo-T mais estáveis, sendo o dominante na regiosquímica da reação.

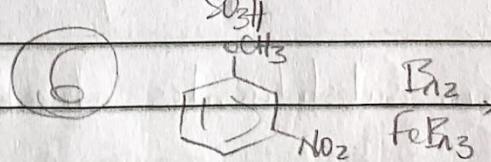
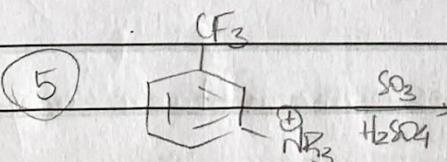
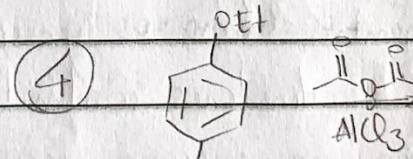
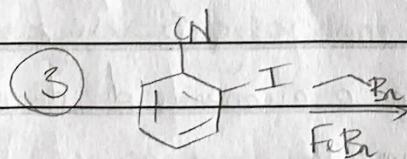
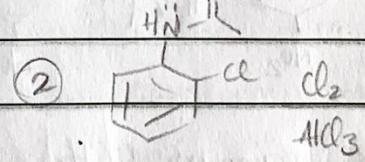
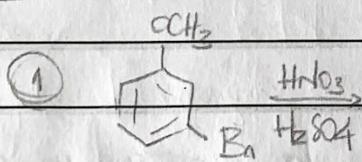
O mesmo vale para dois ou mais substituintes retiradores.

[3] Dois substituintes ativantes ou desativantes orientam posições equivalentes:



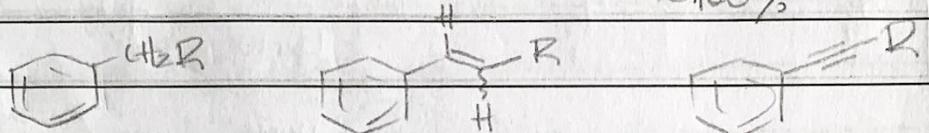
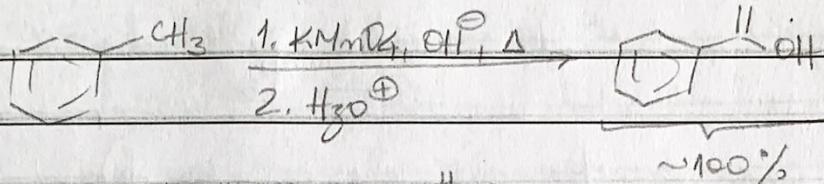
Quando dois substituintes orientam posições eletronicamente equivalentes, a posição menos impedida será a mais favorecida.

Ex.: Formeça o produto majoritário das reações abaixo:



Reações de cadeia lateral: oxidação

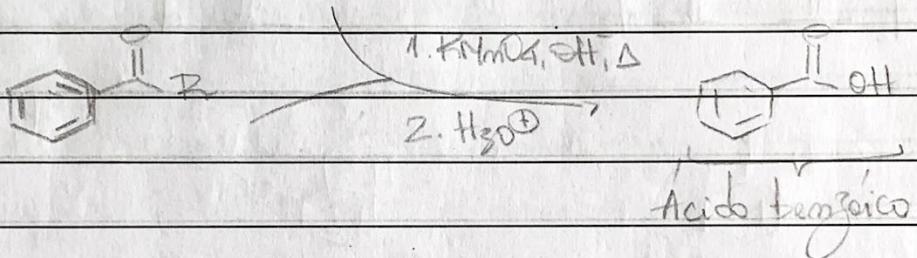
O tolueno e seus alquil/alkenil/alkanil/acid derivados podem ser oxidados para ácido benzoico em $KMnO_4$ em meio básico sob aquecimento.



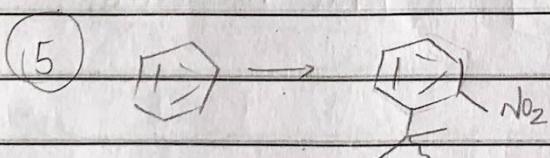
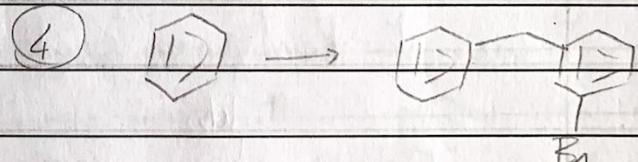
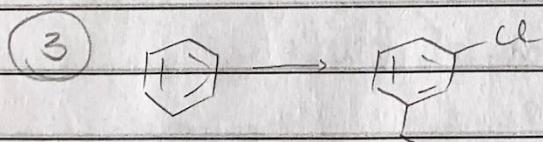
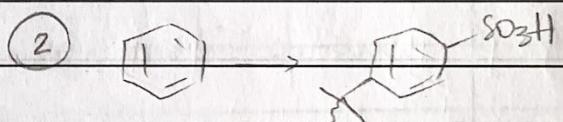
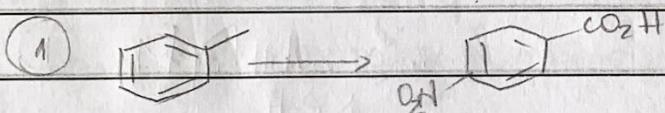
$R = \text{alquil}$

$R = \text{alquil}$

$R = \text{alquil}$



[Exercício de síntese] Mostre as etapas p/ as sínteses



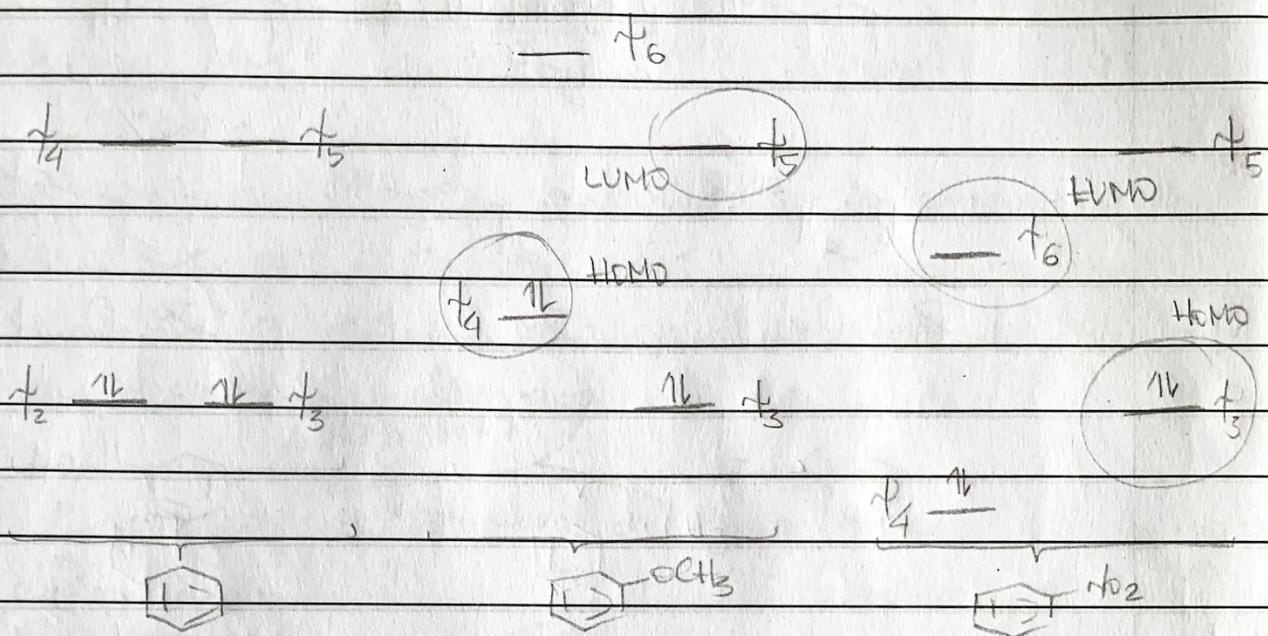
Reações de Substituição Nucleofílica Aromática (SNAr)

Os anéis aromáticos também podem actuar como eletrófilos em certas circunstâncias.

26

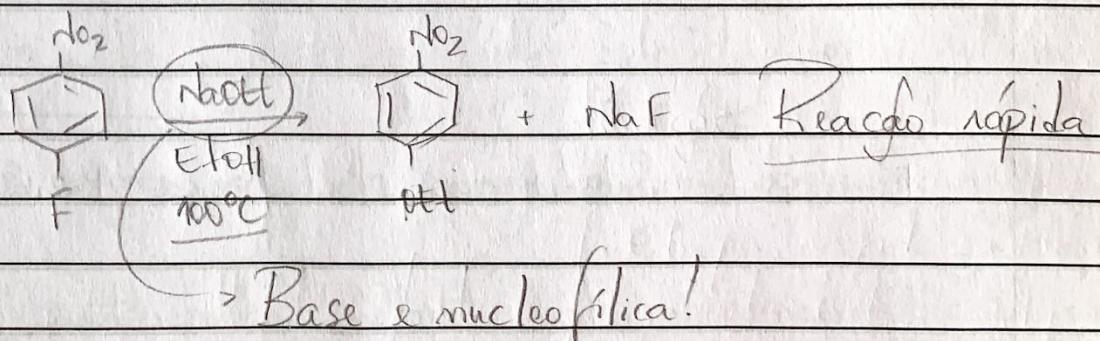
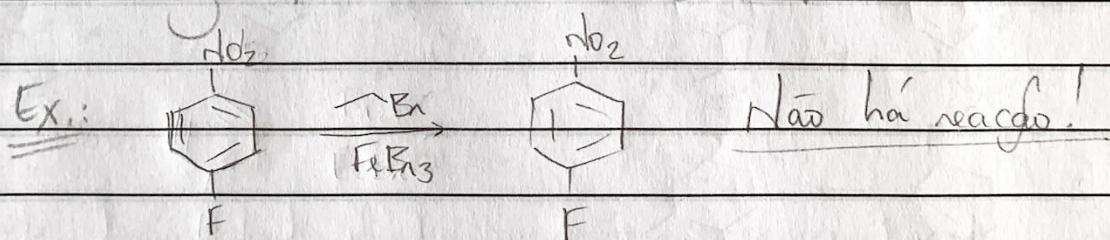
Embora a substituição do anel aromático por grupos retardadores abaixe a energia do HOMO e a velocidade de reação de $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$, o simultâneo abaixamento do LUMO favorece reações mais análogas ao anel, atua como um eletrófilo.

E



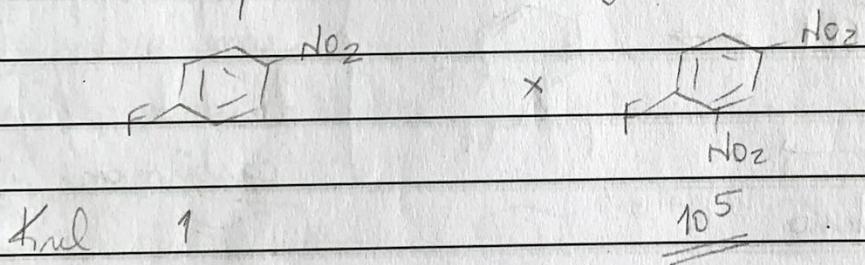
Para grupos retardadores: HOMO (t_4) é mais alto em energia que do benzeno, sendo melhor nucleófilo.

Para grupos dobrões: LUMO (t_6) é mais baixo em energia que do benzeno, sendo melhor eletrófilo.

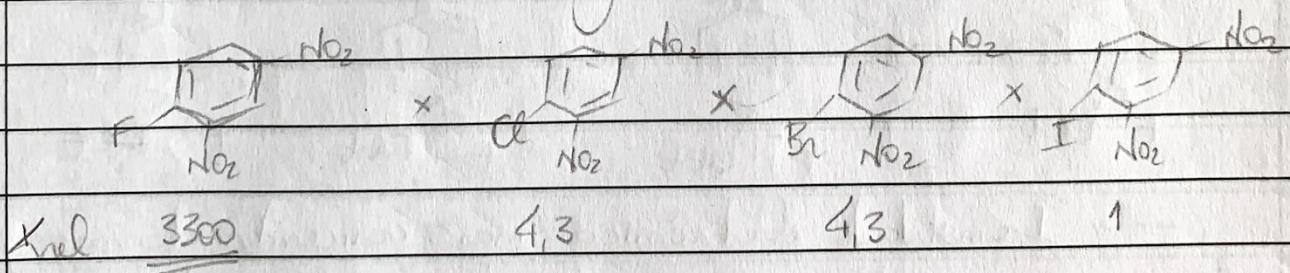


Detalhes importantes:

- [1] O anel aromático atuou como um retentor na prisunça da base forte;
 - [2] O anel aromático possui dois grupos retentores e está "desativado" para SeAr;
 - [3] O grupo de saída foi F^- (!!), não H^+ ;
 - [4] A substituição ocorreu na posição de um dos substituintes (posição relativa 1,1'; ipso).
- ⇒ Observa-se que, quanto mais grupos retinadores, mais rápida será a reação!



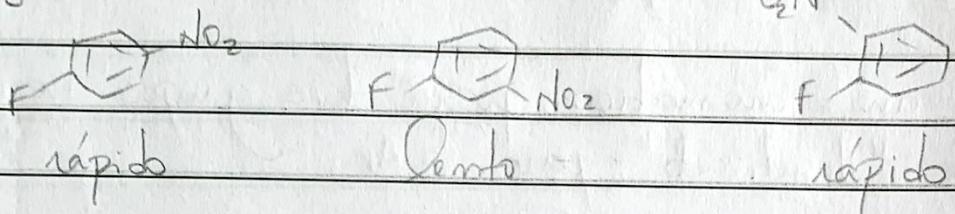
⇒ Além disso, o flúor se comporta como o melhor grupo de saída dentre os halogénios.



* Como F^- é um ânion menos estável em solução, os experimentos indicam que a reação da lig. C-F não faz parte da RDS.

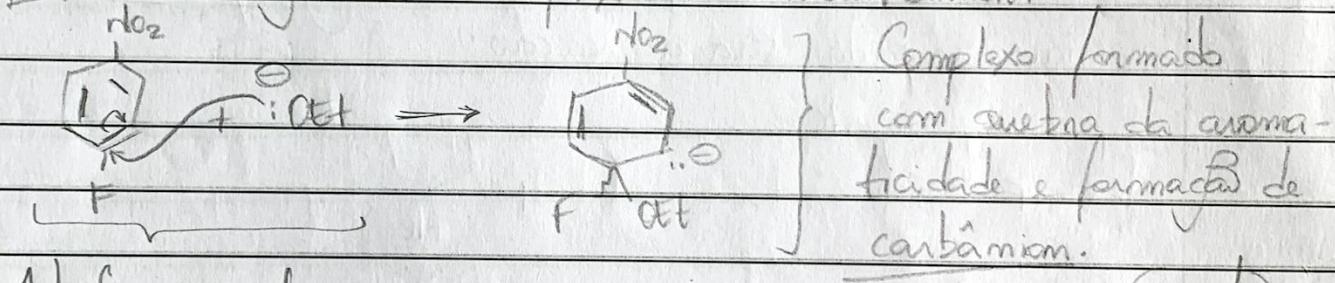
(28)

\Rightarrow A posição de entrada do nucleófilo será controlada exclusivamente pela posição do LG. Porém, a posição de substituintes tem influência na velocidade da reação.

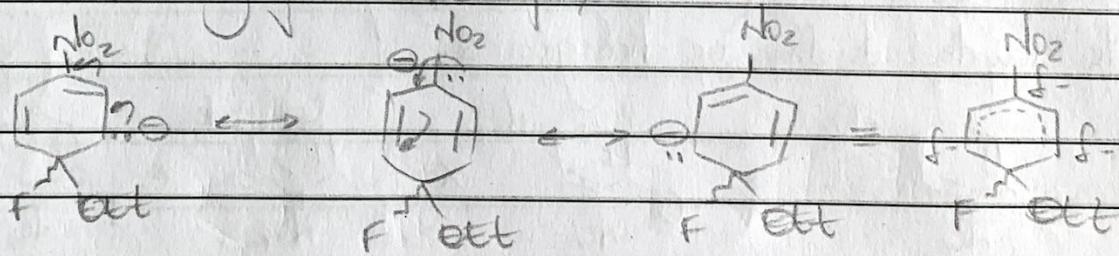


Para anéis benzénicos com grupos fortemente retinadores e grupos de saída ruins, o mecanismo que explica essas observações passa pelo complexo de Meisenheimer (descoberto e observado em 1902).

1. Formação do complexo de Meisenheimer:

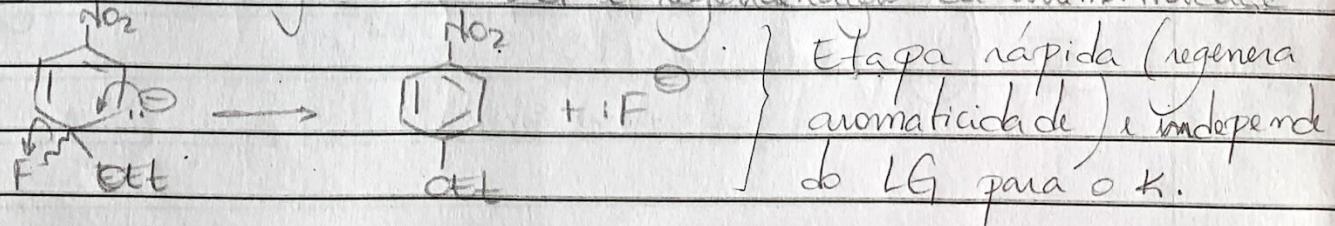


Estatização do complexo:



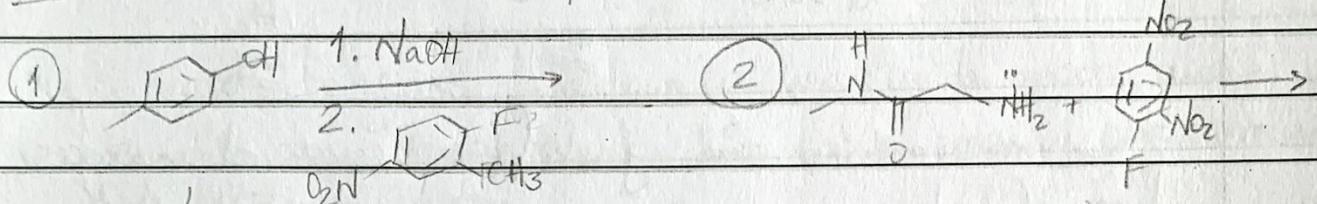
\rightarrow Densidade eletrônica mais concentrada nas posições O e P ao nu. Grupo retinador está ligado ao C com S!

2. Eliminação do LG e regeneração da aromaticidade



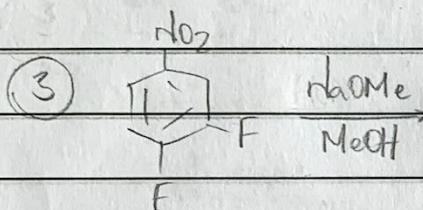
→ Como as cargas parciais negativas estão nas posições σ e ρ ao H_u, grupos retiradores mesmas posições aumentam a velocidade da reação.

Exercício Mostre o produto das reações abaixo

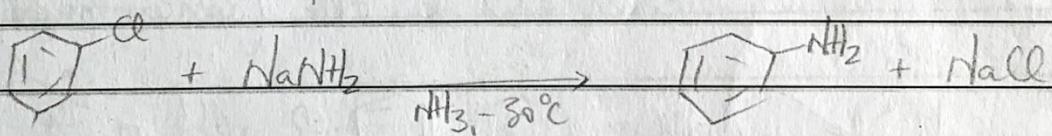


↳ Similar a uma etapa p/ produção a vancomicina

Reagente de Sanger (sequenciamento da Insulina em 1958)



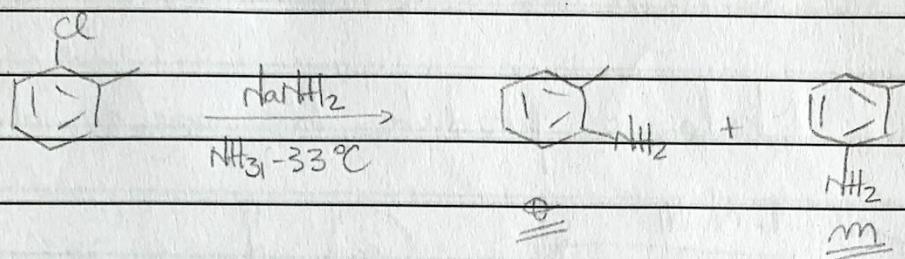
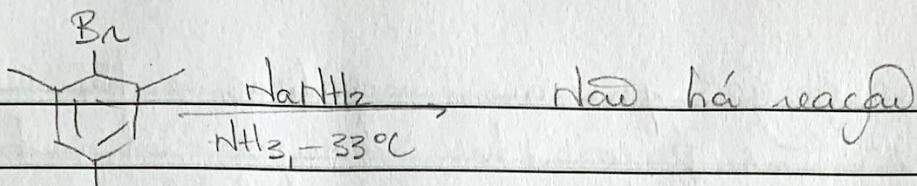
• Anéis aromáticos também são capazes de reagir com uma base especialmente forte, NaNH₂ (amido de sódio) em NH₃(l) à baixas temperaturas.



→ O anel aromático possui apenas um grupo fracamente retirador, e a reação é feita a baixas temperaturas

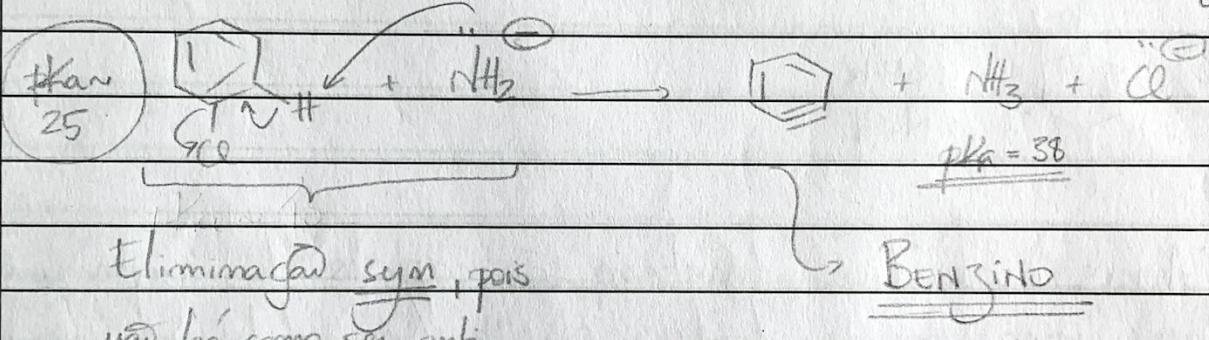
Quando anéis benzênicos com grupo σ ao LG reagem nessas condições, não há reação. Ou seja, é necessário que o LG possua ao menos um H β (vizinho) para reagir. Além disso, reações com anéis σ -dissubstituídos sempre devem a produtos σ e m , nunca o p .

(30)

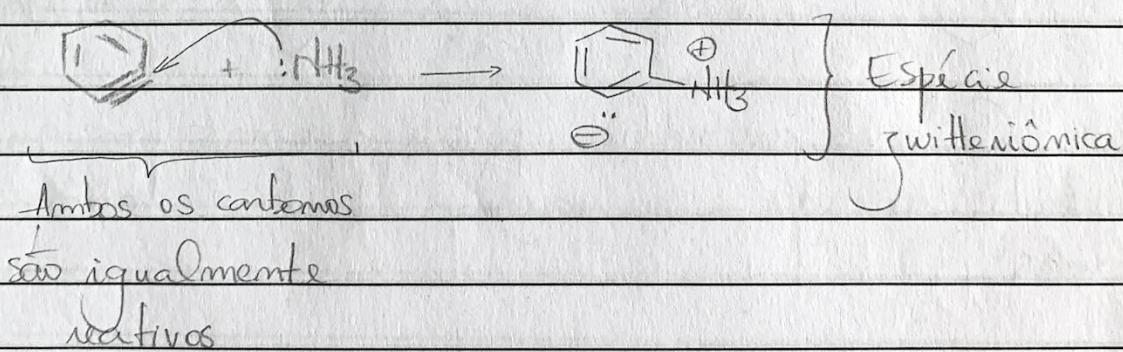


O mecanismo que justifica essas observações foi desenvolvido em 1953 por John D. Roberts e envolve a formação do benzino:

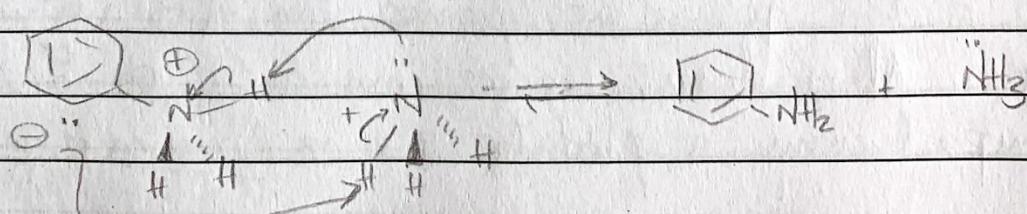
[1.] Abstracção do $\text{H}\beta$ ao LG e formação do benzino:



[2.] Ataque nucleofílico do NH_3 (concentração):



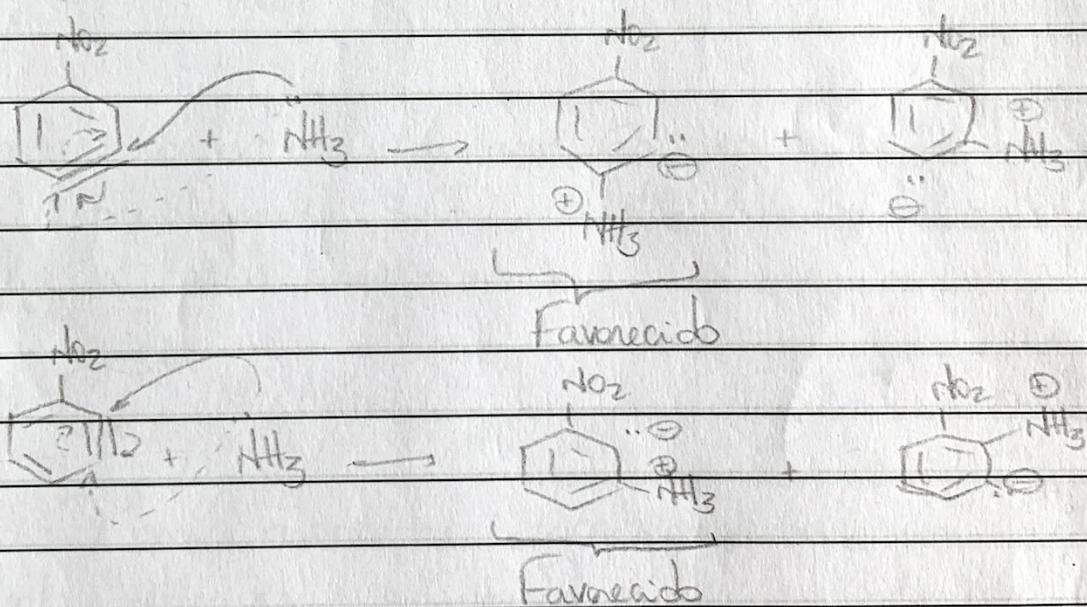
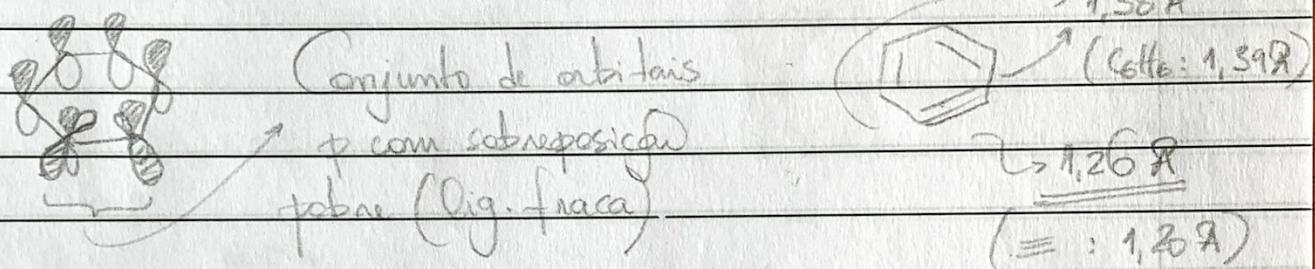
[3.] Transferência de próton intermolecular:



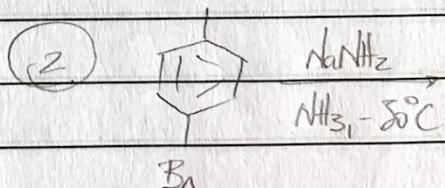
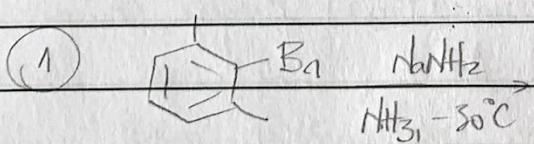
(3)

Vale mencionar que, como a lig. C-C do benzí-
mo está com seus orbitais ortogonais ao sistema π ,
substituintes obstrusos por conjugação ($n \rightarrow \pi^*$) ~~$\pi \rightarrow \pi^*$~~
afetam a velocidade da reacção. Efeitos inductivos
são mais pronunciados.

Nesse caso, benzímos tendem a reagir de modo que
a carga parcial negativa do $+S$ fique mais proximado
grupo retirador.



Exercícios | Preveja o produto das reacções:



No 2

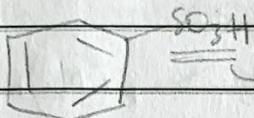
Reações de Nitragão:

4

Outros agentes de nitragão: gásitas com NbO_5 /
 NO_2 e O_3 ; $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{NCO}$ (nitroato de acetila).

Soft

Reação de Sulfonação:



Grupo protetor que pode ser instalado e removido quando cair. Grupo diretor ótimo com alto valor sintético.

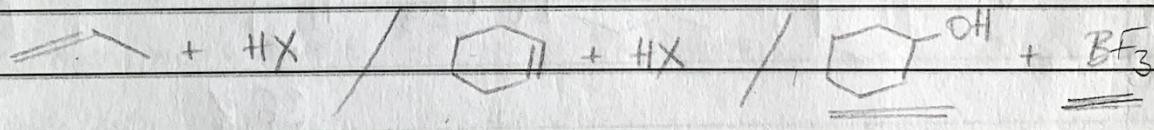
Fc

Reação de Friedel-Crafts

Alo.

→ Alquilagão:

Qualquer agente de formação de carbocátions a partir de halogénios pode ser usado:

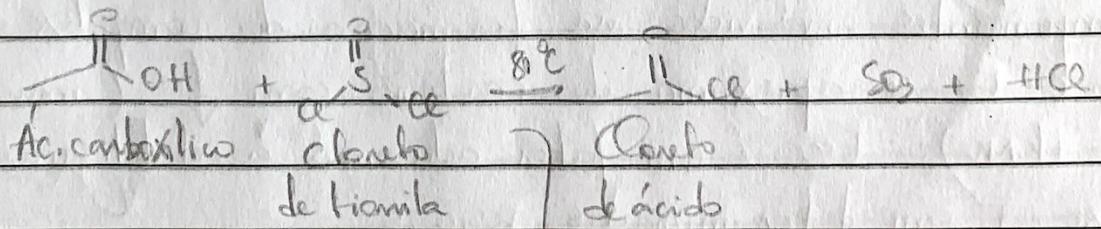


Alcoois + Ácido de Lewis

Ac.

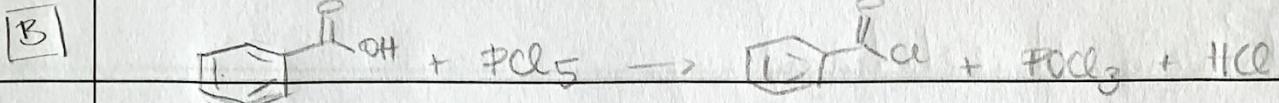
→ Acilagão:

Preparo de cloreto de ácido:



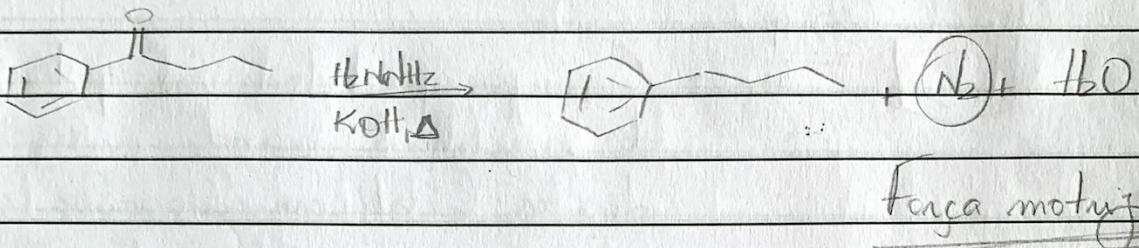
Cloro
 de ácido

→ Catalisada por dimetil-formamida



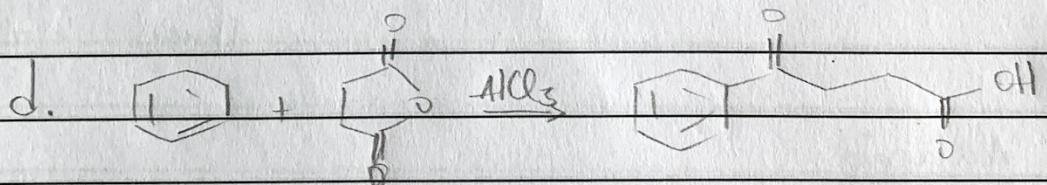
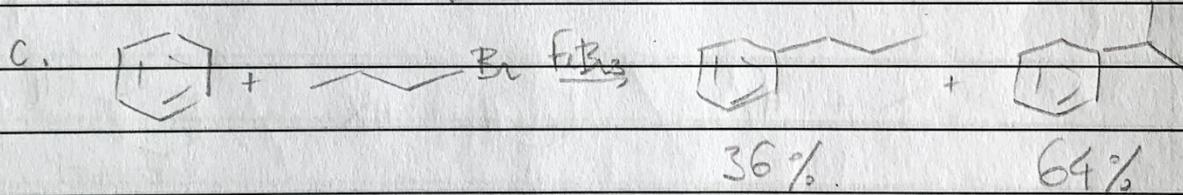
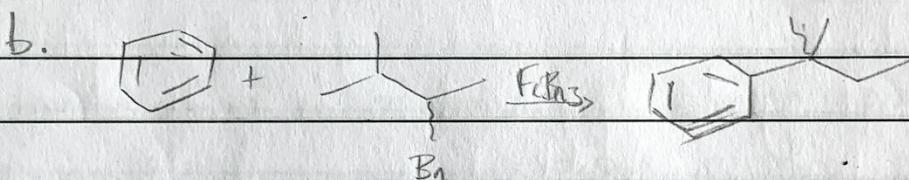
Outros agentes de acilação incluem anidrídios de ácidos, ao invés de Coetas de ácido, com AlCl_3

A redução de Wolff-Kishner também pode ser usada!



(EX)

Exercícios adicionais de SE An:



DIRETORES

Grupos diretores também mudam a orientação dos componentes envolvidos na formação do complexo-II, já que o E se aproxima do carbono com f- (maior C no HOMO). Esse é um fator adicional à estabilização do complexo-II em determinadas posições.

C

Doadores

- O efeito doador de grupos O, N, S são mais dominantes que retiradores pois $\text{N} \rightarrow \pi^*$ é mais próximo em E do que $\text{T} \rightarrow \pi^*$.

Amido

- O grupo amino merece atenção especial pois pode atuar como doador anônomo $-\text{NR}_3$ e como retirador quando $+\text{NR}_3$ (amônia).

Então, reações que possam protonar, alavanca ou fazer um par ácido-base de Lewis c/ o NR_3 não são recomendadas. Para isso, é útil fazer a utilização de grupos amino, mantendo seu caráter ativante σ/π -didente, mas diminuindo sua nucleofilia/basicidade.

Retirador

- Grupos π -retiradores possuem orbitais π^* de baixa energia devido às altas eletronegatividades. Isso os torna também retiradores por indução (σ -retiradores).

A orientação meta também ocorre no complexo Tt.

Schiff

- Um ótimo exemplo de grupo retirador é o Schiff, podendo ser um orientador meta formicário.