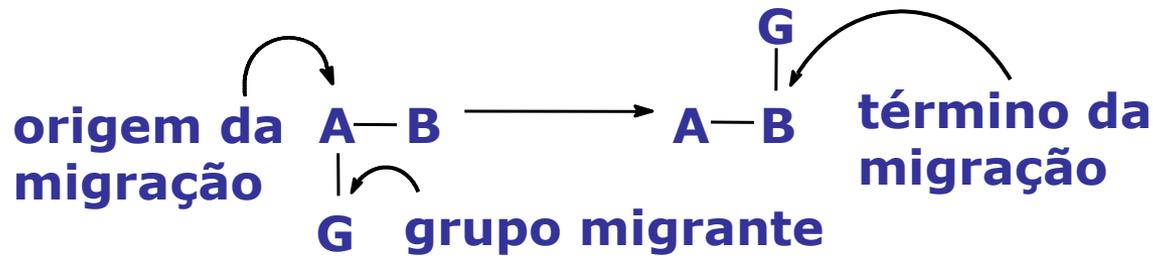


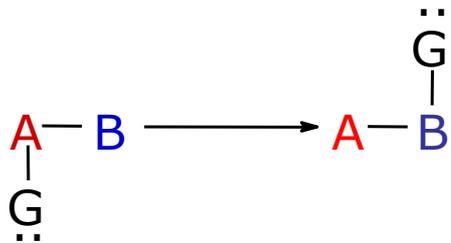
Rearranjos para Átomos Deficientes em Elétrons em Elétrons

Um rearranjo envolve movimento de algum grupo de um átomo para outro átomo da molécula (normalmente rearranjo 1,2):

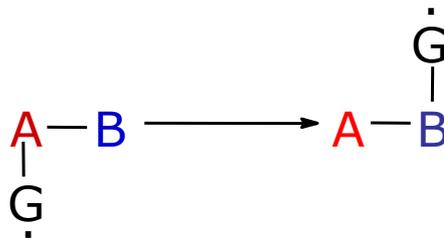


Tipos de Rearranjo:

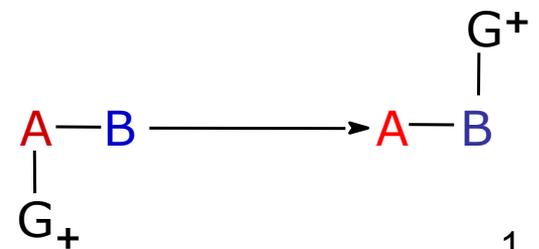
Nucleofílico: G migra com o par de elétrons;
Tipo mais comum.



Radicalar: G migra com um elétron.



Eletrofílico: G migra como cátions, **raro.**

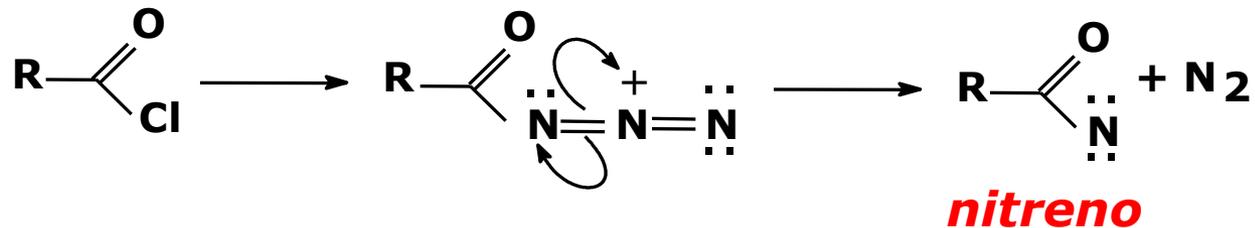
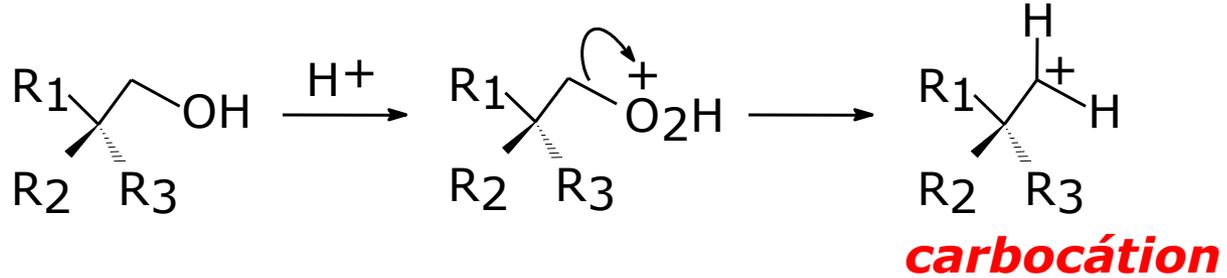


Mecanismos do Rearranjo Nucleofílico

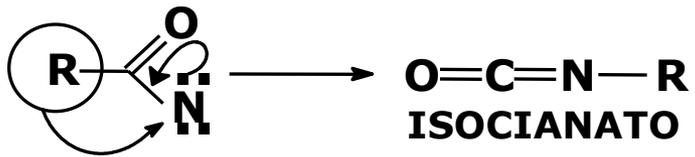
As etapas deste mecanismo são:

- 1. Criação de um sexteto de elétrons em B.
- 2. Migração de G de A para B.
- 3. Completar o octeto eletrônico de A.

A **etapa 1** pode ser feita via a formação de **carbocátion** ou via a formamação de **nitrogênio deficiente em elétrons**.



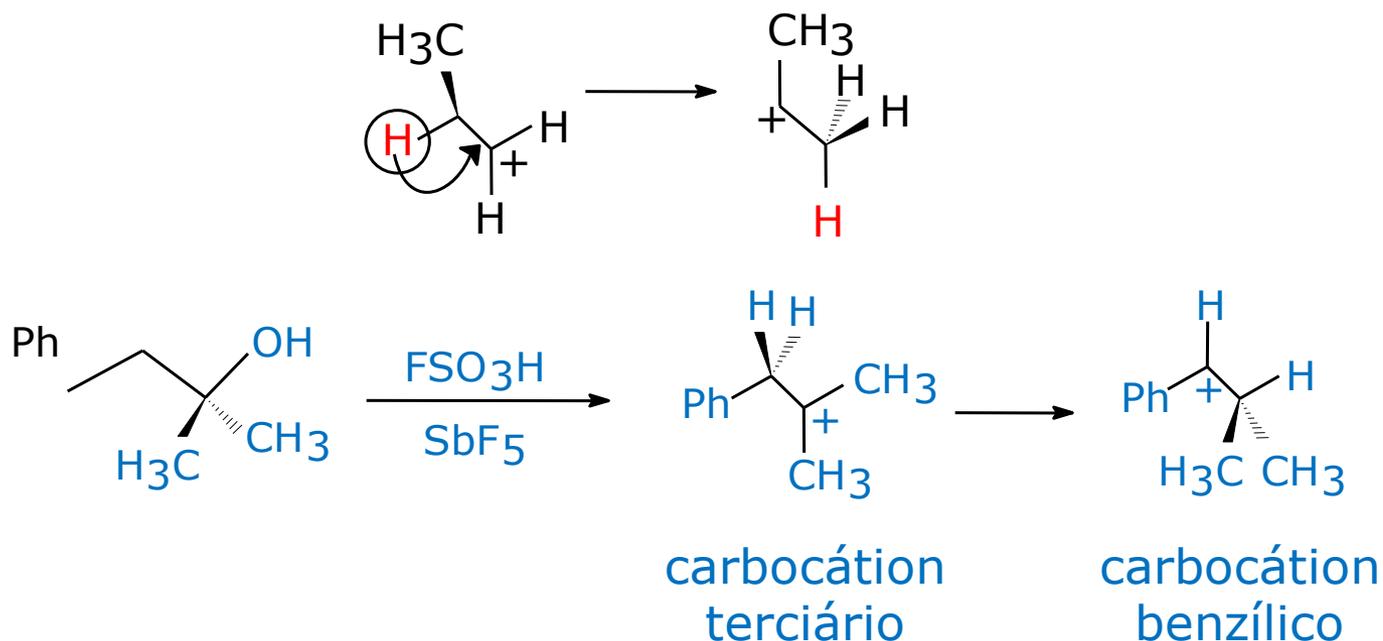
As **etapas 2 e 3** podem ocorrer **simultaneamente**:



1. Rearranjos Moleculares para Carbono Deficiente em Elétons

1.1 Sem mudança do Esqueleto Carbônico

Rearranjo com deslocamento 1,2 de hidreto:



Rearranjo Alílico

Mecanismos S_N1' e S_N2'

1. Enquanto a reação de **MeCHCl-CH=CH₂** com EtONa/EtOH produz **somente MeCH(OEt)-CH=CH₂**, a *solvólise* do *mesmo haleto*, ou de **MeCH=CH-CH₂-Cl**, pelo etanol produz *mistura* de: **MeCH(OEt)-CH=CH₂** e **MeCH=CH-CH₂-OEt**

2. A reação de nucleofílos (**Nu**) com **CH₂=CH-CH(R)-Cl**, **R** é *grupo volumoso*, produz **Nu-CH₂-CH=CHR**, e não **CH₂=CH-CH(R)-Nu**.

1.2 Com Mudança do Esqueleto Carbônico

1.2.1. Rearranjos tipo Wagner-Meerwein

Resultados Experimentais:

A hidrólise de **brometo de neopentila** por **OH⁻/H₂O** é muito mais lenta que a hidrólise de **C₂H₅Br**.

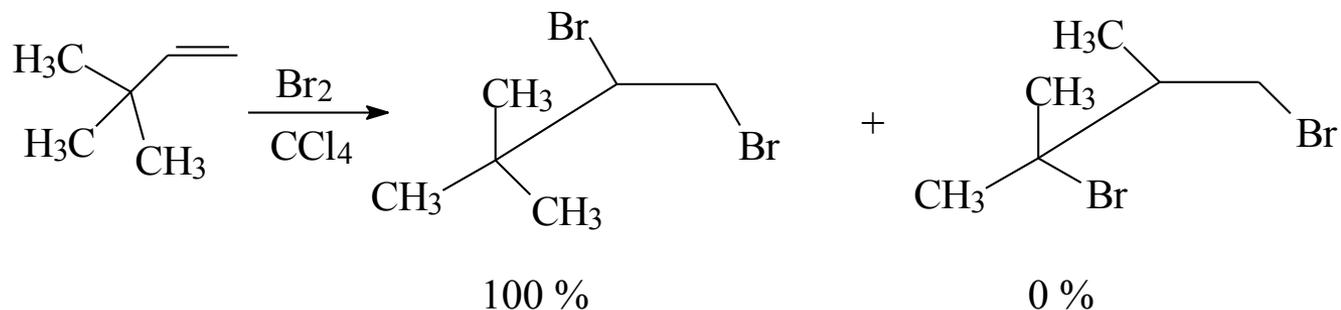
Resultados da hidrólise em **água**:

Reagente	Produtos
$(\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2\text{Br}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3 +$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$
$(\text{CH}_3)_3\text{C-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$

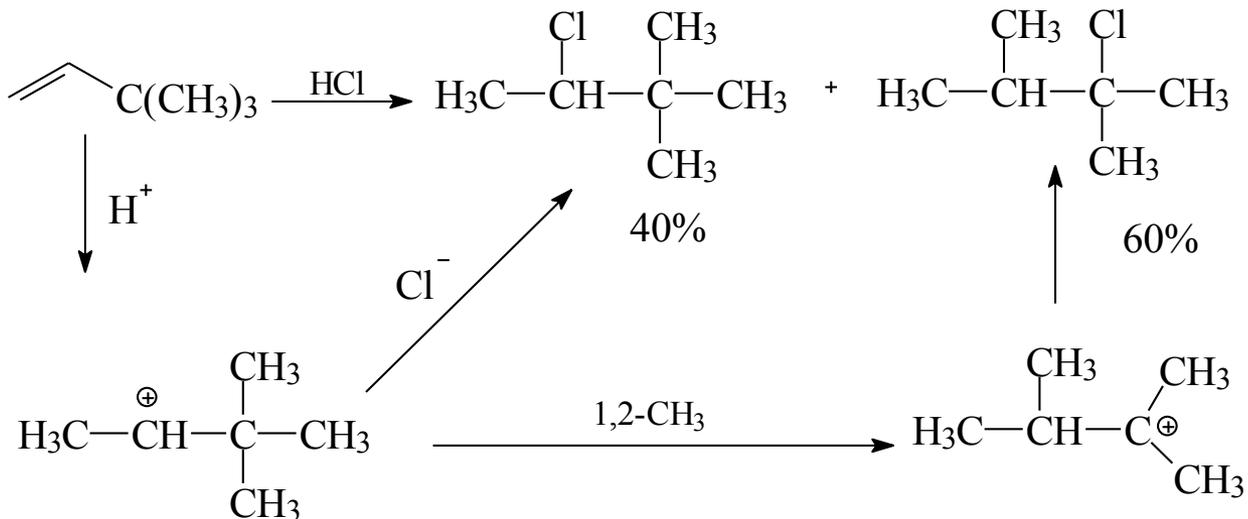
Rearranjos Tipo Wagner-Meerwein

Rearranjo como teste para o envolvimento de carbocátion:

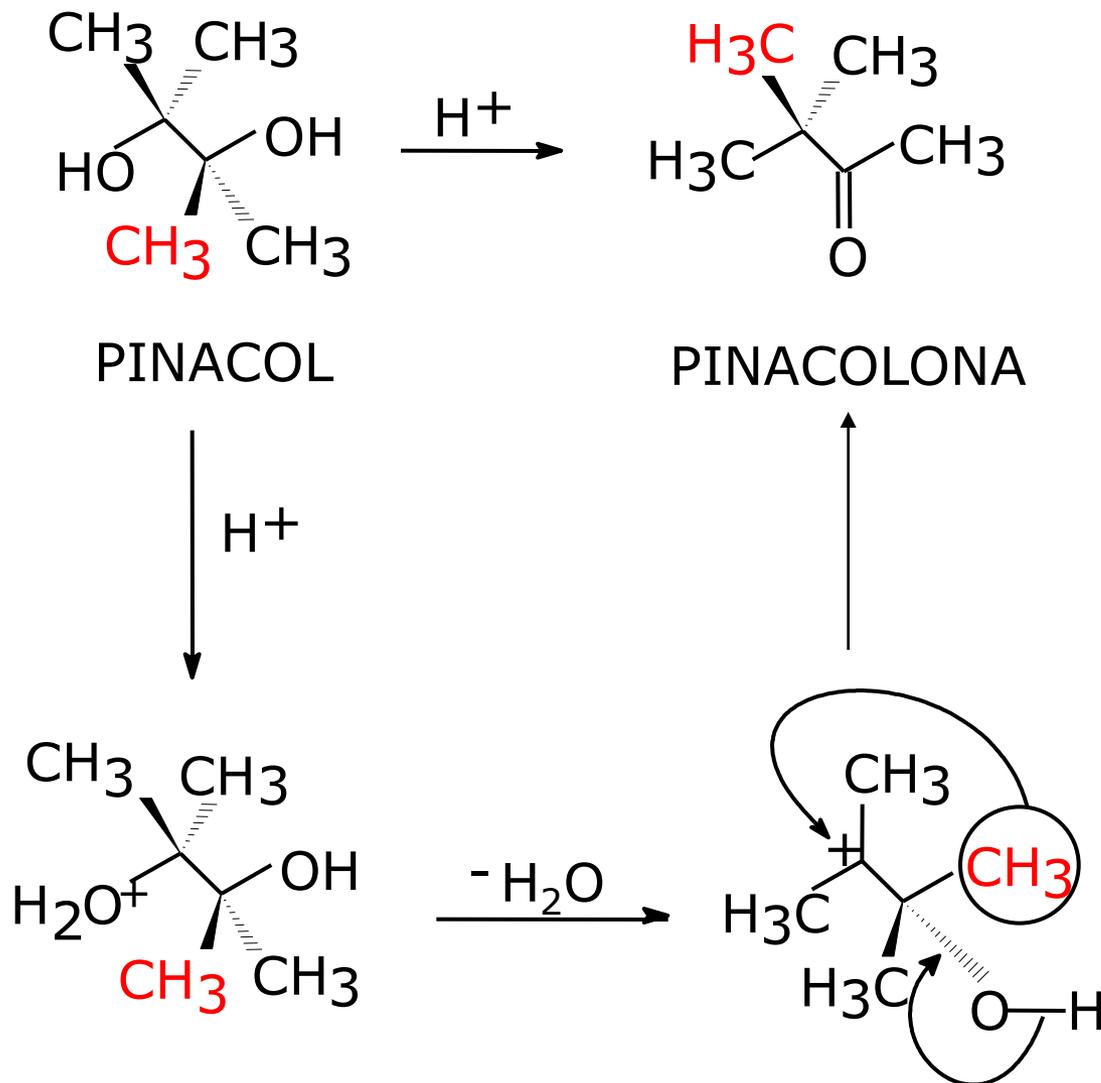
Reação de alcenos com bromo:



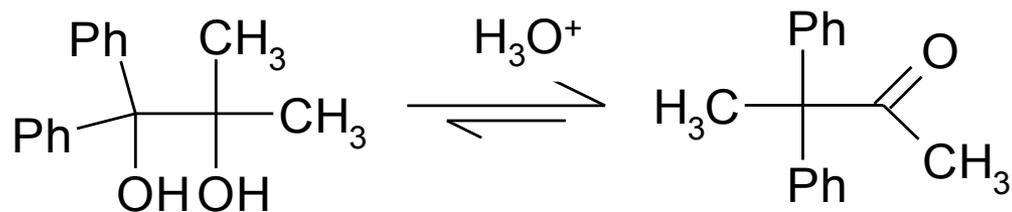
Reação de alcenos com HCl:



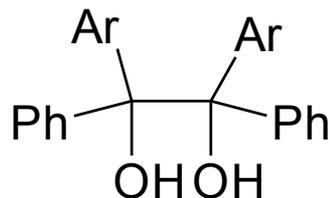
1.2.2 Rearranjo de Pinacol a Pinacolona:



Produto formado determinado pela **estabilidade do carbocátion** formado inicialmente:



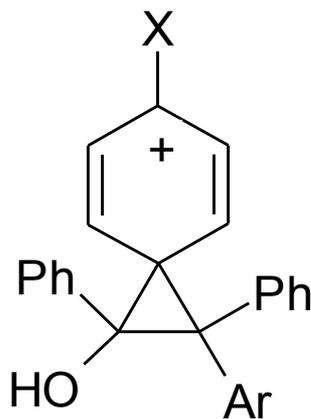
Modelo para verificar a tendência de migração:



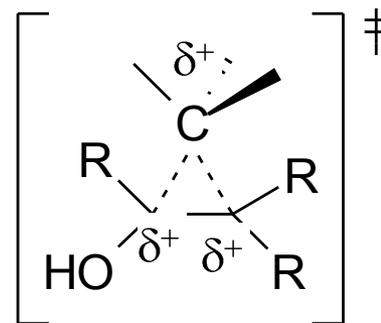
Ar substituído com doadores de elétrons migra preferencialmente;
formação de carga parcial positiva no TS;

Tendência de Migração: Ph > Me₃C > Me₂CH > MeCH₂ > CH₃ > H

Migração **preferencial** de grupos arila

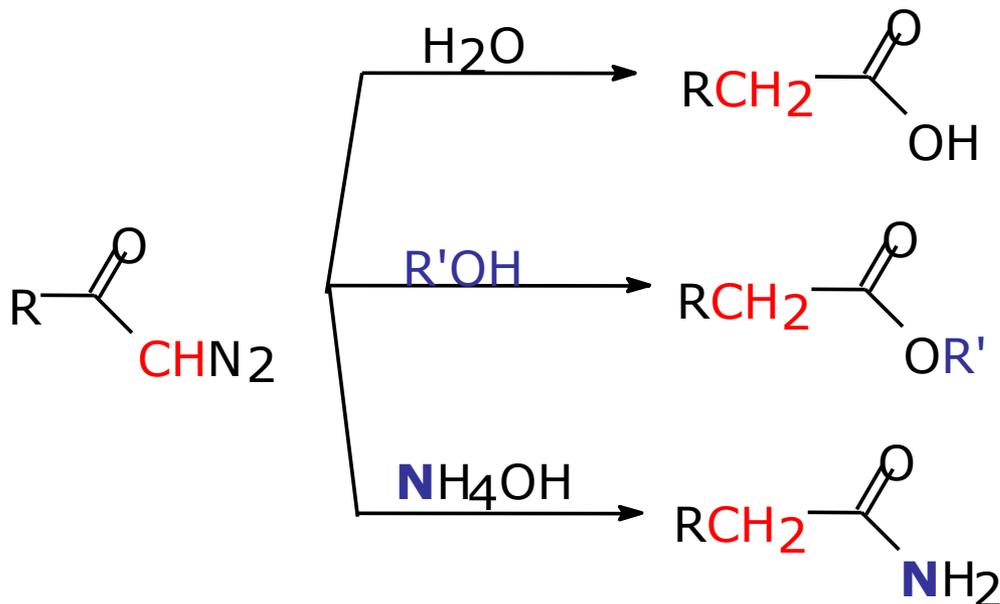
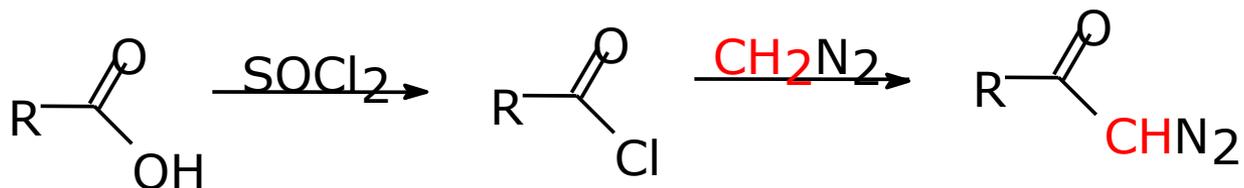


intermediário



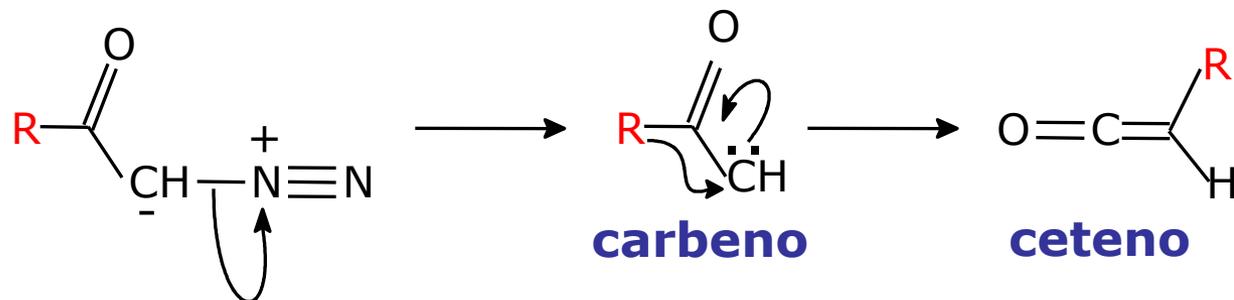
estado de transição

1.2.3 Síntese de Arndt-Eistert e Rearranjo de Wolf (rearranjo de carbenos)



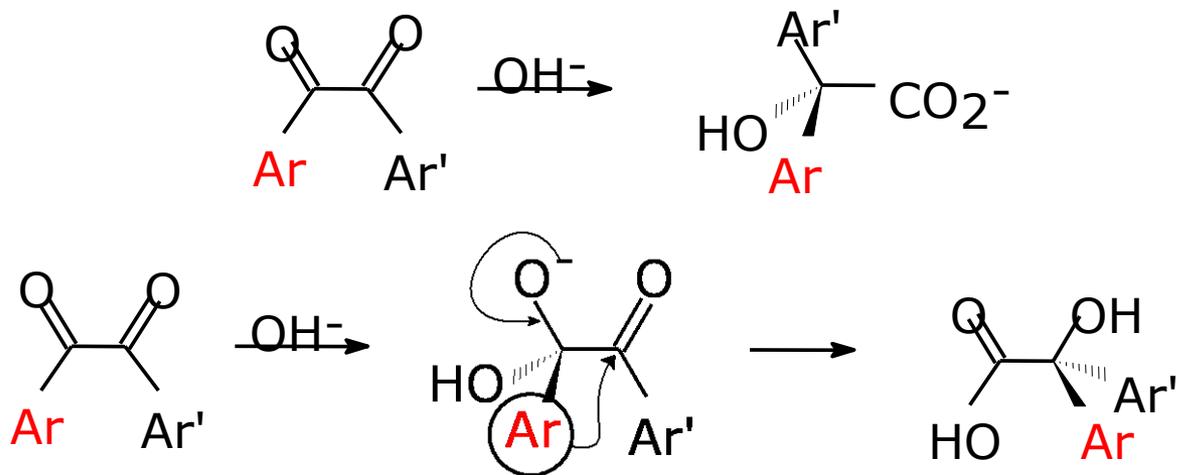
Utilizado para aumentar a cadeia carbônica de derivados funcionais de ácidos carboxílicos por um carbono.

Mecanismo do Rearranjo de Wolff



O ceteno é transformado para o derivado de ácido carboxílico dependendo do nucleófilo utilizado, água, álcool ou amônia.

1.2.4. Rearranjo de Benzila para Ácido Benzílico



Tratamento de α -dicetonas com base produz α -hidroxiácidos.

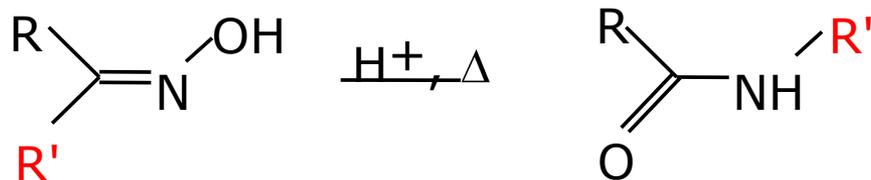
2. Rearranjos Moleculares para Nitrogênio Deficiente de Elétrons

2.1. Rearranjos de Beckmann (oxima para amida)

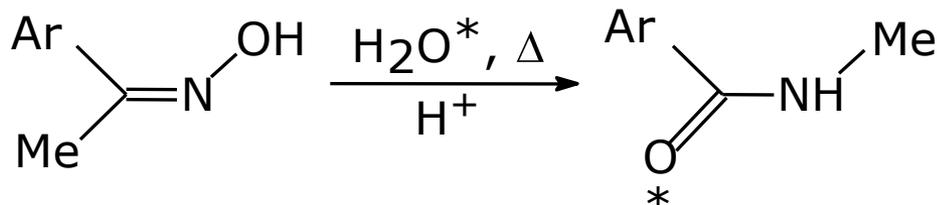


Dados experimentais:

(i) Migração do grupo R **anti**.



(ii) Incorporação do oxigênio marcado da água

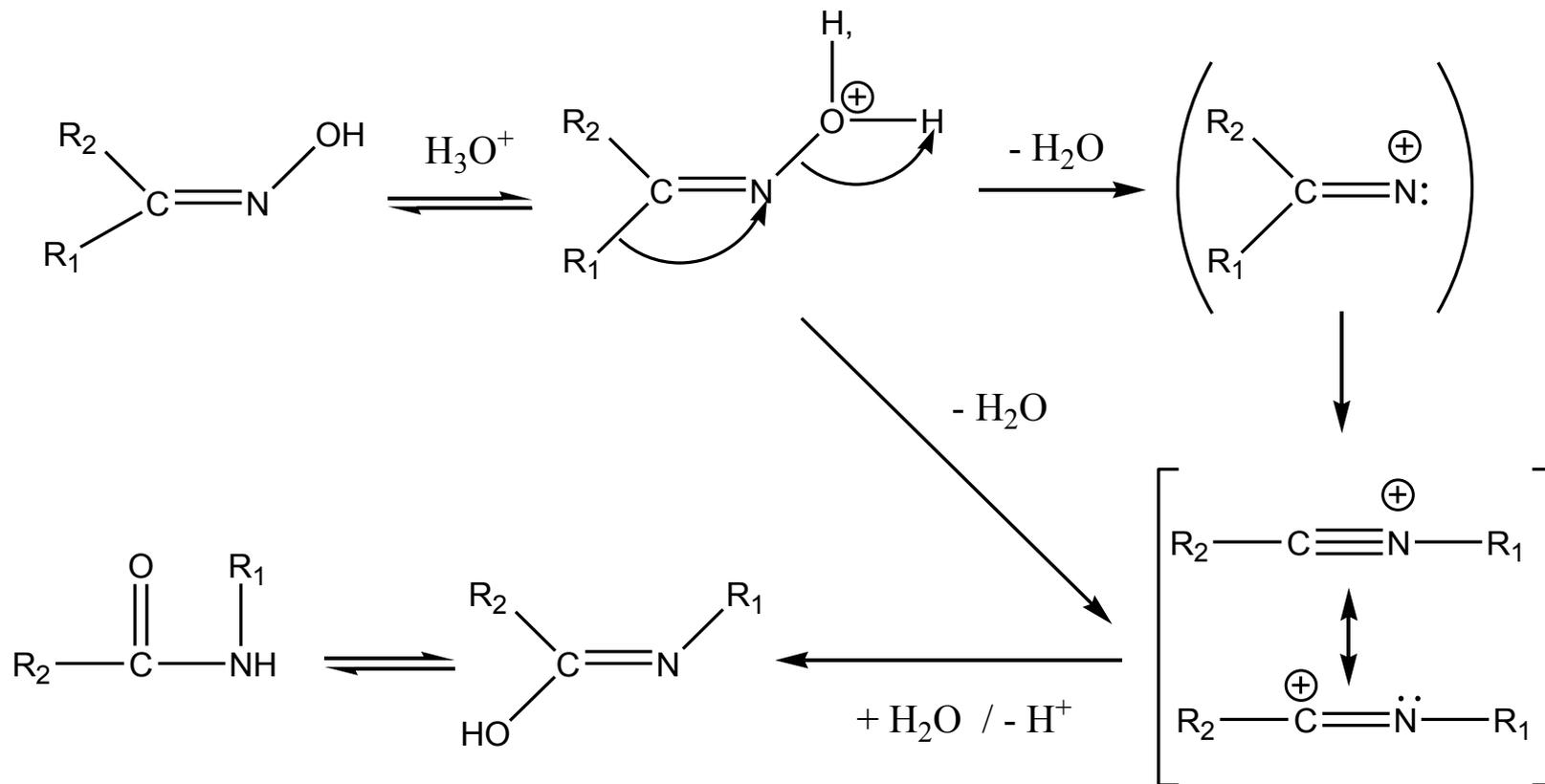


(iii) Experiências de **cruzamento**, e o **uso de grupos quirais** demonstram a natureza **intramolecular** do rearranjo.

(iv) **Velocidade da reação** depende do grupo ligado ao oxigênio da oxima (**O-X**): **PhSO₃ > ClCH₂CO₂ > MeCO₂**.

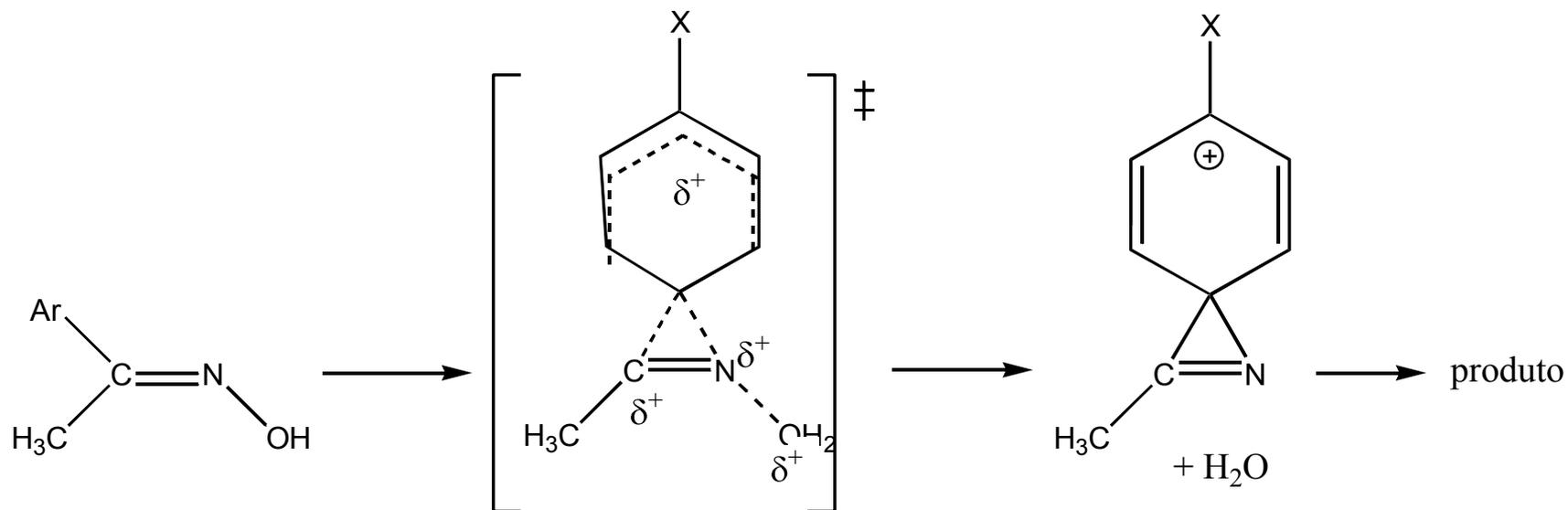
(v) Velocidade da reação aumenta com a **polaridade** do solvente.

Mecanismo do Rearranjos de Beckmann:



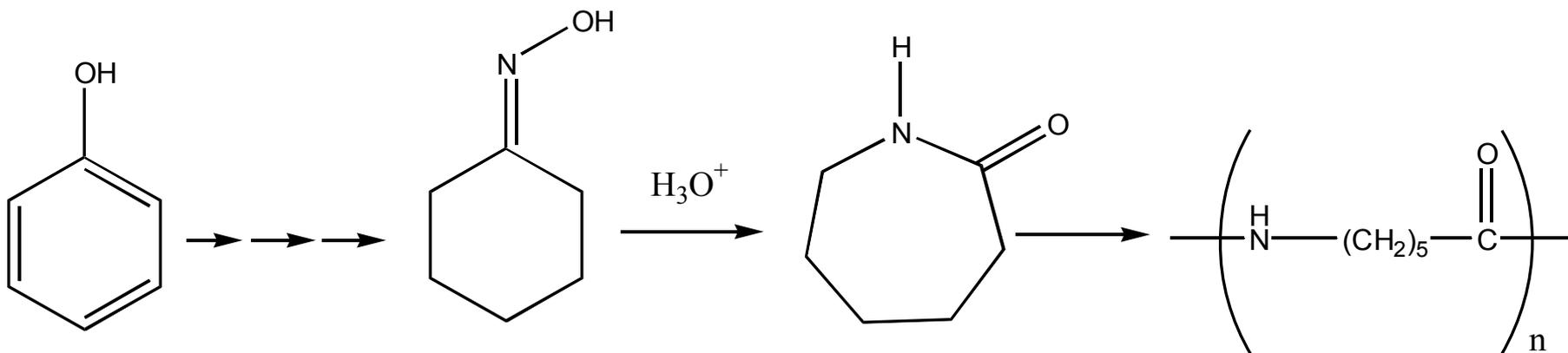
- a migração do grupo R é concertada com a saída da água;
- migração do R da posição anti ao grupo OH da oxima;
- migração com retenção da configuração no resto R.

Passo limitante: *eliminação / migração*

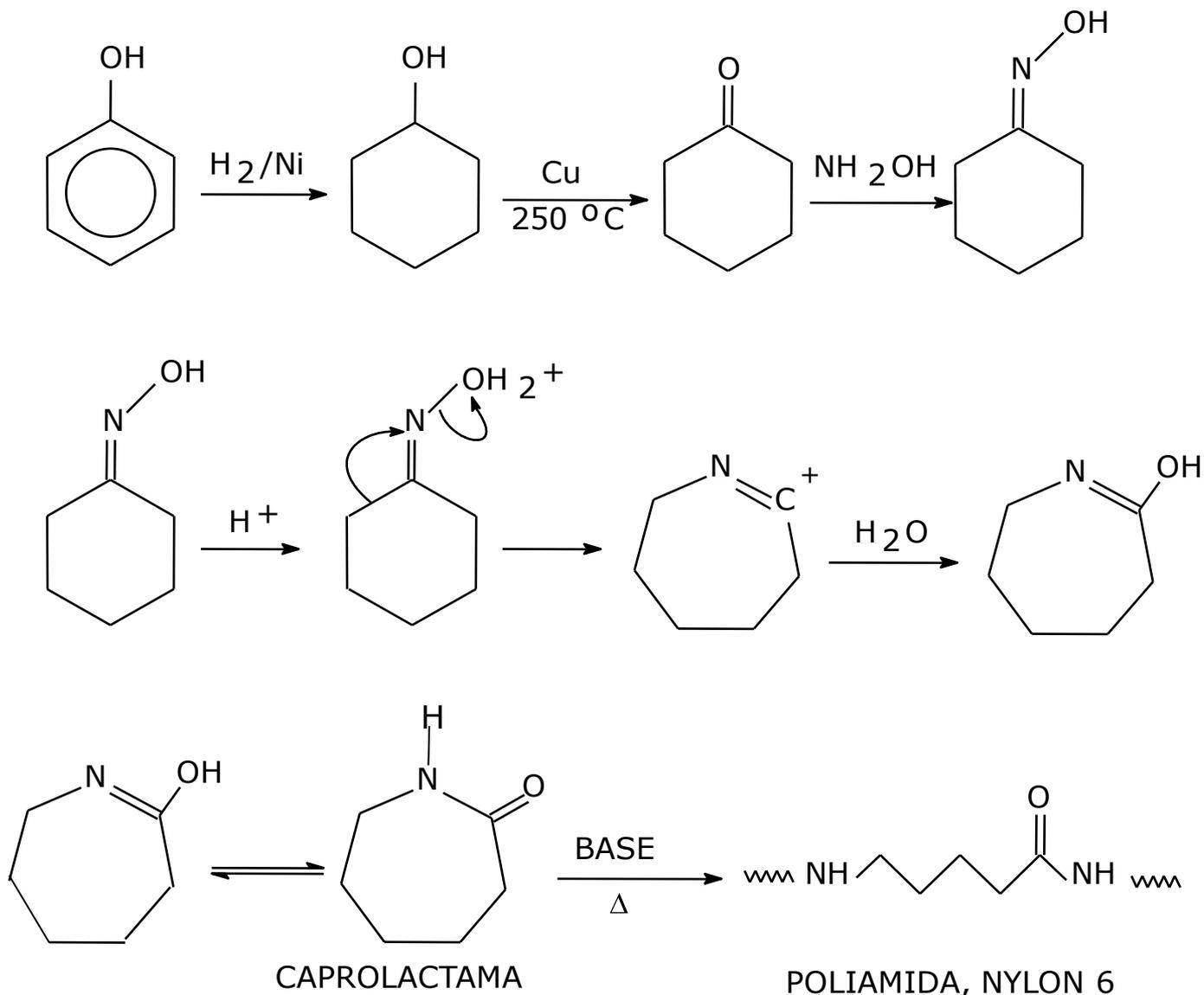


- correlação de Hammett com valores de σ^+ : $\rho^+ = -1,1$.

Aplicação importante na síntese de **Nylon-6**: *caprolactama*

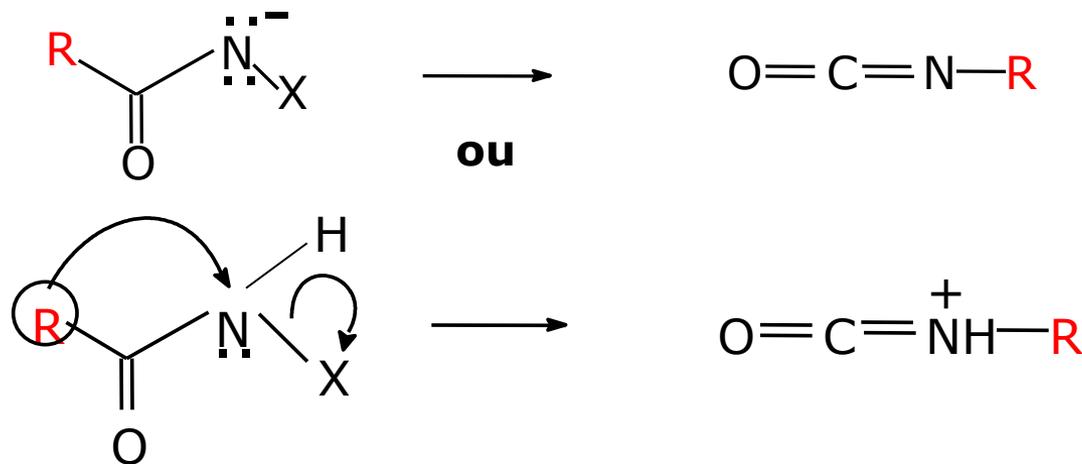


Aplicação Industrial do Rearranjo de Beckmann: A Síntese do Nylon 6



2.2. Rearranjo de Hofmann; Curtius; Lossen e Schmidt

A característica comum destas reações é a presença de um **bom grupo de partida** no reagente, que facilita o rearranjo. Os mecanismos (para **derivados de ácidos carboxílicos**) são semelhantes, e seguem uma das duas possibilidades:

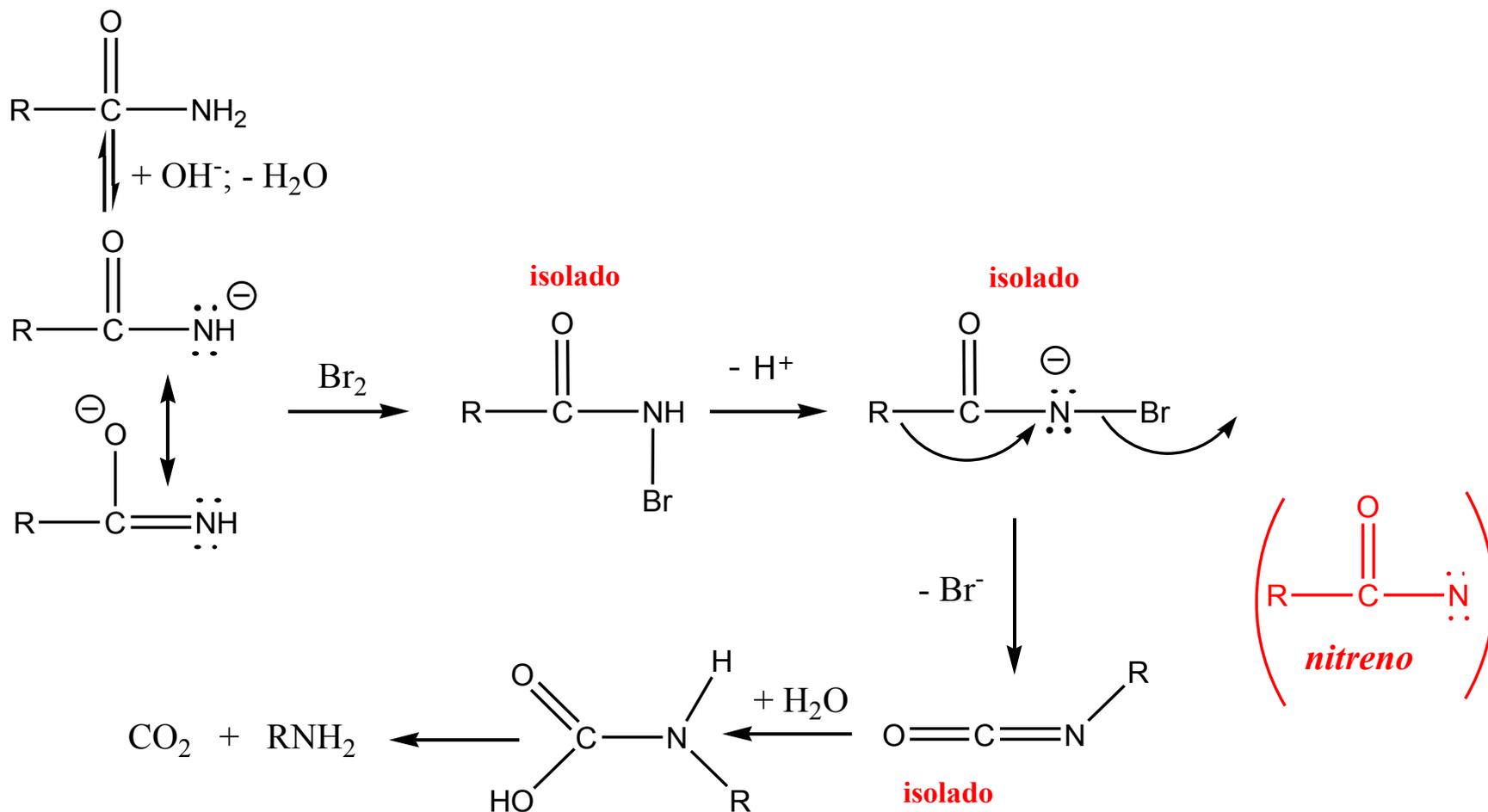


Evidências para este mecanismo:

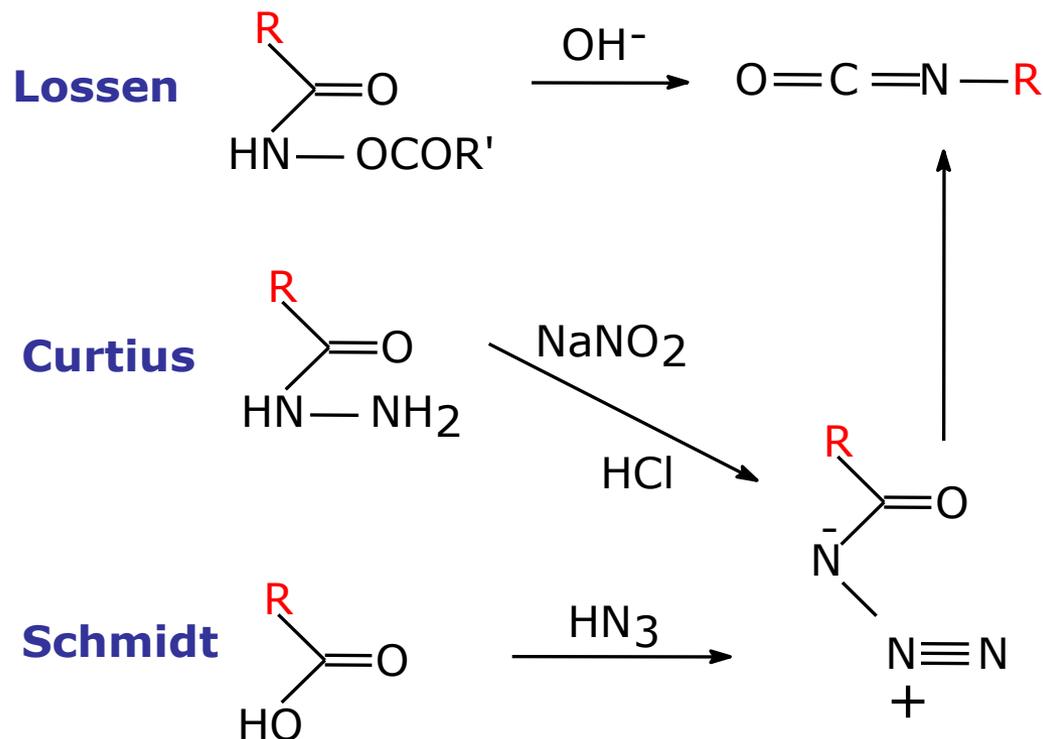
- A configuração do grupo migrante, **R**, é retido;
- a cinética é de **1ª Ordem** no composto;
- não ocorre **rearranjo** no grupo migrante, ex.: neopentila;
- **não existem** produtos de cruzamento.

2.2.1. Rearranjo de Hofmann (1882)

Mecanismo:

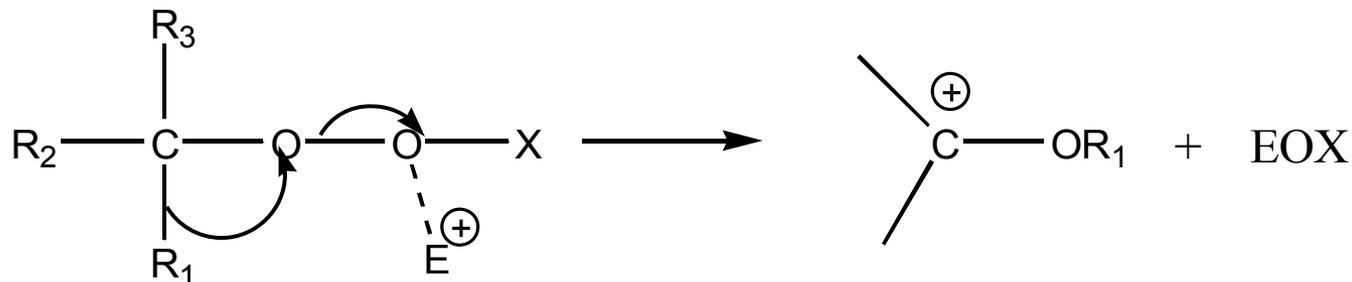


2.2.2. Rearranjos de Lossen, Curtius e Schmidt



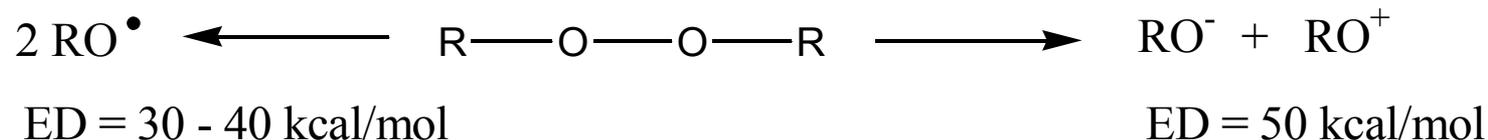
3. Rearranjos para Oxigênio Deficiente em Elétrons

Mecanismo geral:



- clivagem **heterolítica** da ligação O-O, catalisada por eletrófilo;
- a espécie com carga positiva no oxigênio não envolvido como intermediário: **eliminação e migração concertadas**;

Clivagem homolítica versus heterolítica:

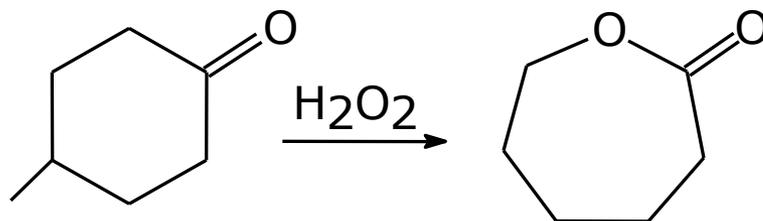
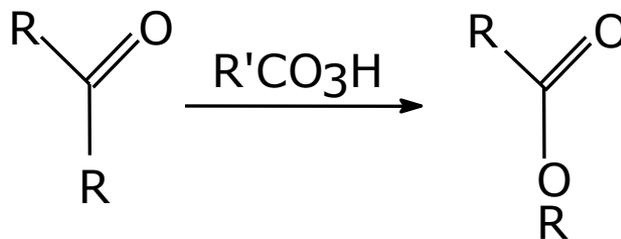


- clivagem heterolítica somente com **assistência anquimérica**

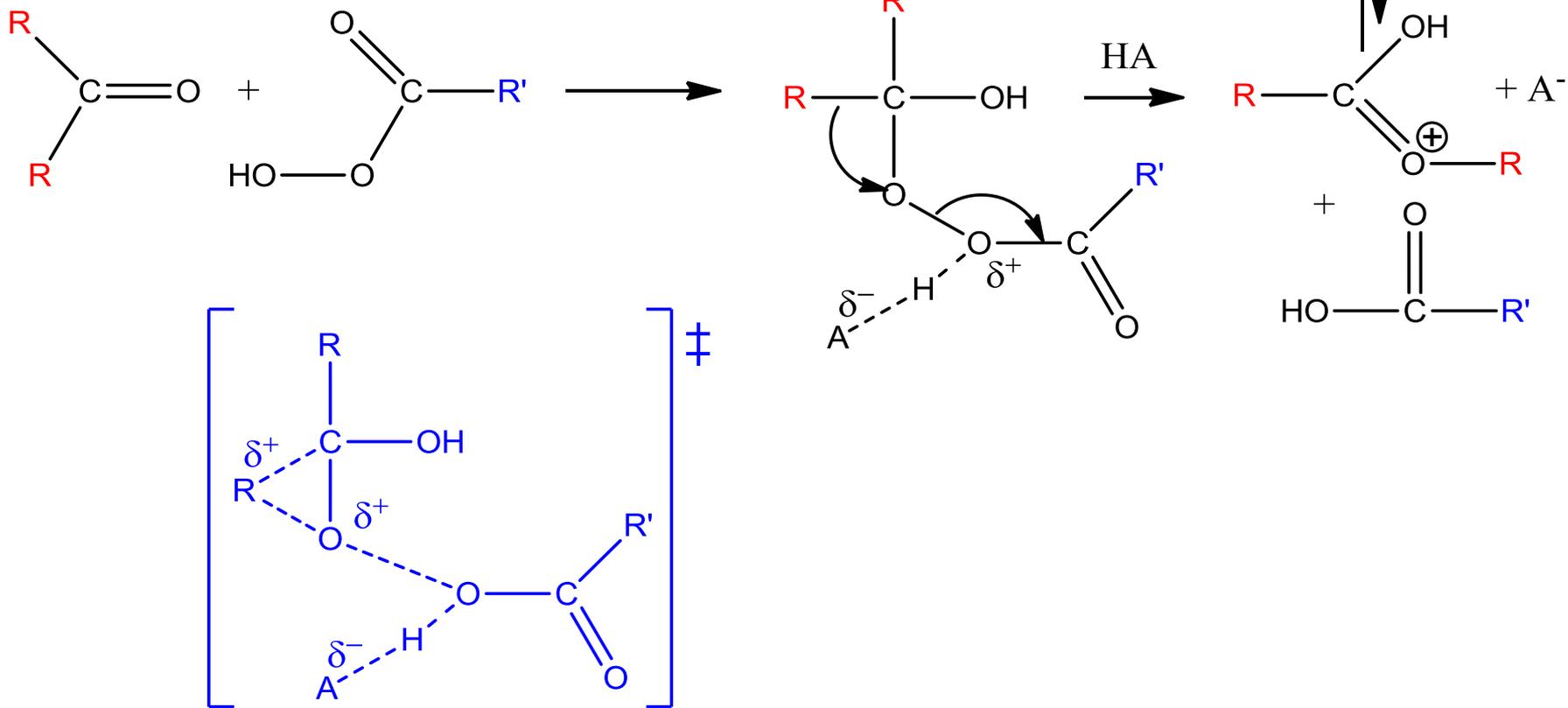
3.1. Rearranjo de Baeyer-Villiger (1899)

Cetonas (aldeídos) + **perácidos** (ou peróxido de hidrogênio) leva à formação de **ésteres**;

Cetonas cíclicas levam à formação de lactonas.



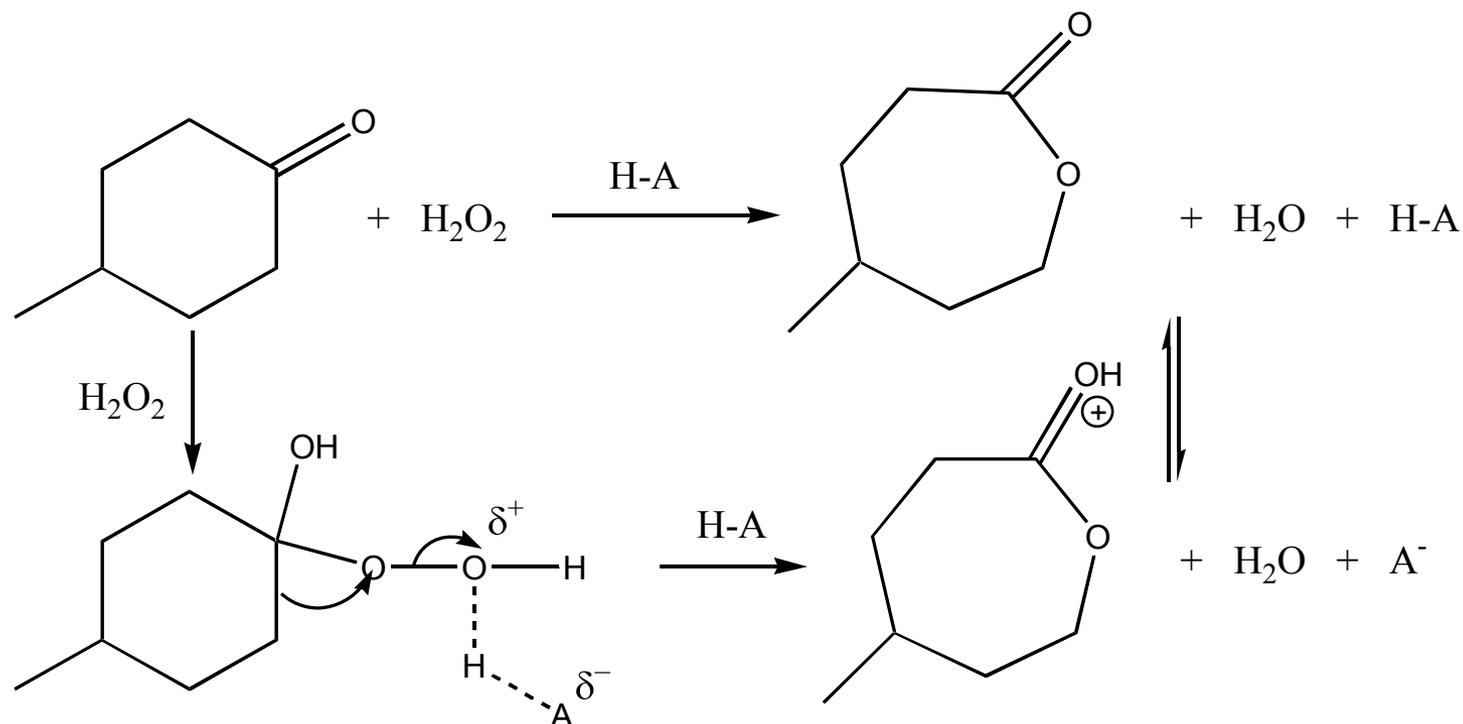
Mecanismo:



$$v = k [\text{cetona}] [\text{perácido}]$$

- reação catalisada por **catálise ácida geral (CAG)**;
- o passo do **rearranjo** é o limitante da reação.

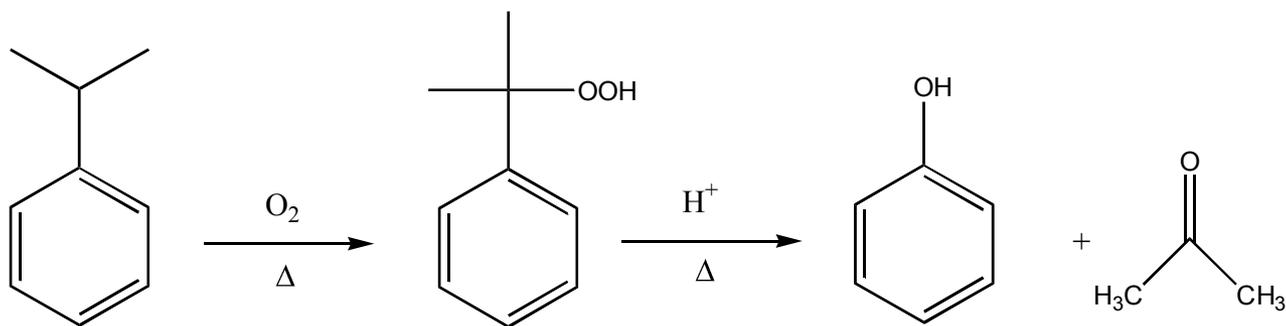
Cetonas cíclicas levam à formação de lactonas:



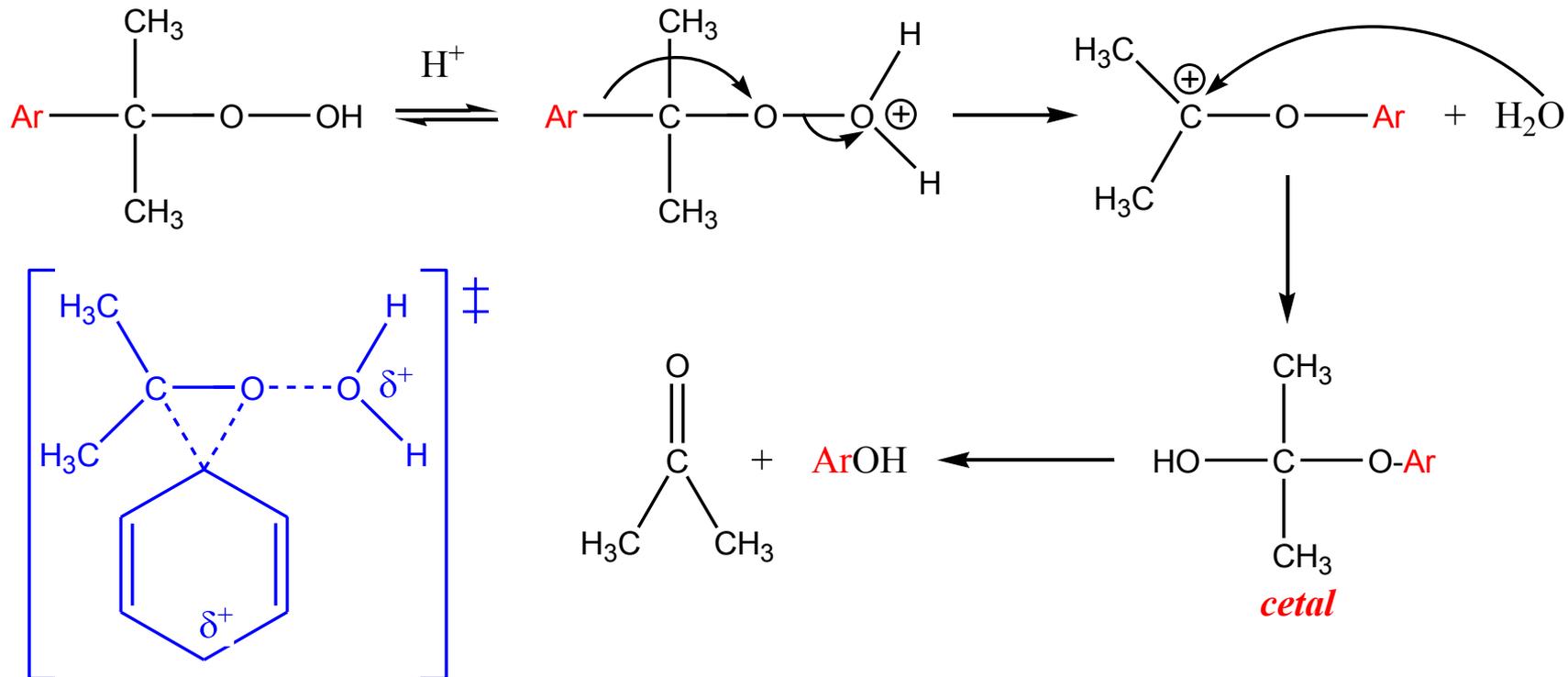
3.2. Rearranjo de Hidroperóxidos:

- Hidroperóxidos orgânicos sob catálise ácida formam cetonas;

Aplicação: síntese de fenol e acetona a partir de cumeno



Mecanismo:



- saída de água e a migração são processos concertados;
- correlação de **k** com σ^+ : (ρ **negativo**: carga positiva);
- migração preferencial de arila, comparado com alquila;
- retenção da configuração no R que migra.

Produção Industrial de Acetona e Fenol

