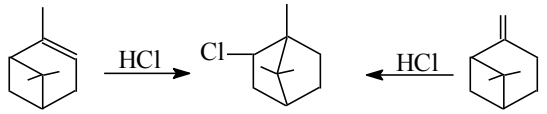
QFL 2345 – 2011 - EXERCÍCIOS 7

J. WILHELM BAADER

1. Nas reações do tipo Wagner-Meerwein (migração para um C deficiente em elétrons) a facilidade de migração de diversos grupos é a seguinte:
Ar>alquil>H; *t*-Bu>*i*-prop.>etil>metil>H
p-$CH_3OC_6H_4$>*p*-$CH_3C_6H_5$>C_6H_5>*p*-ClC_6H_4>*o*-$CH_3OC_6H_4$
a) Explique estas ordens de reatividade mostrando o mecanismo (estado de transição).
b) Discuta a maior facilidade de migração de grupos aril comparada com grupos alquil, apesar de que o cátion $C_6H_5^+$ (estrutura eletrônica?) é menos estável de que cátions alquila.
c) Descreva um experimento através do qual será possível determinar a facilidade de migração de diferentes grupos.

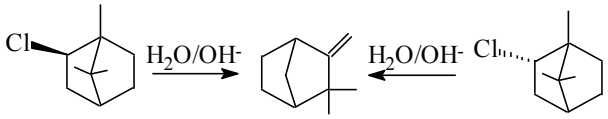
2. Rearranjos 1,2 de carbocátions intermediários ocorrem com muita facilidade em sistemas bicíclicos:

a) α-Pineno (**1**) e β-pineno (**2**) tratados com HCl acima de 0ºC sofrem rearranjo, levando ao cloreto de bornila (**3**) em ambos os casos. Mostre o mecanismo. Por que ocorre, neste caso, um rearranjo de um carbocátion terciário para um secundário?



(1) (3) (2)

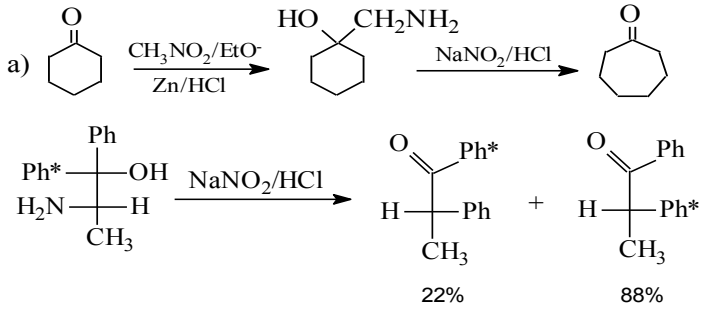
b) Cloreto de bornila (**3**) e cloreto de isobornila (**4**), tratados com NaOH diluído, levam a formação de canfeno (**5**). Dê o mecanismo.



(3) (5) (4)

3. No rearranjo pinacólico, como na maior parte dos rearranjos para átomos deficientes em elétrons, sabe-se que a saída do grupo de partida (no caso água) e a migração ocorrem da maneira concertada. Tendo isso em vista, explique as seguintes observações experimentais, formulando os mecanismos com fórmulas estéreo-químicas: *cis*-1,2-dimetilciclo-heaxano-1,2-diol tratado com ácido fornece 2,2-dimetilciclo-hexanona, entretanto, o isômero *trans* fornece 1-acetil-1-metilciclopentano.

4. Explique as seguintes transformações:



QFL 2345 – 2011 - EXERCÍCIOS 7

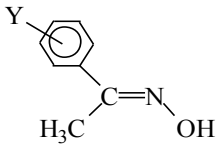
J. WILHELM BAADER

5. O rearranjo de Beckmann (1887) (a conversão de uma oxima em uma amida substituída no nitrogênio) ocorre normalmente catalisado por ácido. Sabe-se que, em oximas substituídos não simetricamente, o grupo em posição **anti** migra.

a) Mostre o mecanismo do rearranjo de Beckmann escolhendo um exemplo adequado.

b) Explique porque 2,4,6-trinitrofenil éteres de oximas mostram rearranjo sem a necessidade de catálise ácida.

c) A cinética do rearranjo da oxima abaixo foi estudada com vários substituíntes Y, obtendo-se um valor de $\rho = -1{,}1$. Quais conclusões podem ser tiradas com respeito ao mecanismo (passo limitante e estado de transição)?



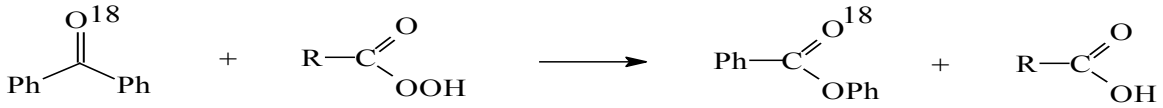
d) A configuração do grupo migrante é mantida (retenção). Isto está de acordo com o mecanismo colocado em (a) e (c)?

e) O rearranjo, executado em água pesada (H_2O^{18}) mostra a incorporação de O^{18} no produto. Comente com respeito ao mecanismo.

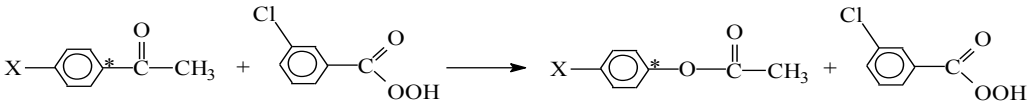
6. A oxidação de Baeyer-Villiger (1899), conversão de cetonas com perácidos para ésteres, envolve uma migração 1,2 para um átomo de oxigênio deficiente em elétrons. Formule o mecanismo geralmente aceito para esta reação.

A seguir são dados alguns resultados específicos que contribuíram para estabelecer o mecanismo. Discuta estes resultados e as suas implicações mecanísticas.

(i)



(ii)



X=	CH_3O	CH_3	H	Cl	CN
k_{12}/k_{14}	0.998	1.032	1.048	1.050	1.084

Qual conclusão pode-se tirar com respeito ao passo limitante?

(iii) A oxidação de benzofenonas substituídas com ácido trifluoroperacético mostra um gráfico de Hammett linear com $\rho = -1{,}45$.
(***Passo limitante, estado de transição?***)

(iv) A oxidação de ciclo-hexanona com ácido trifluoroperacético ocorre 200 vezes mais rápido do que com ácido peracético. (***Passo limitante?***)