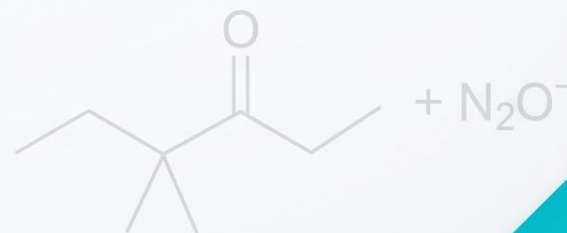
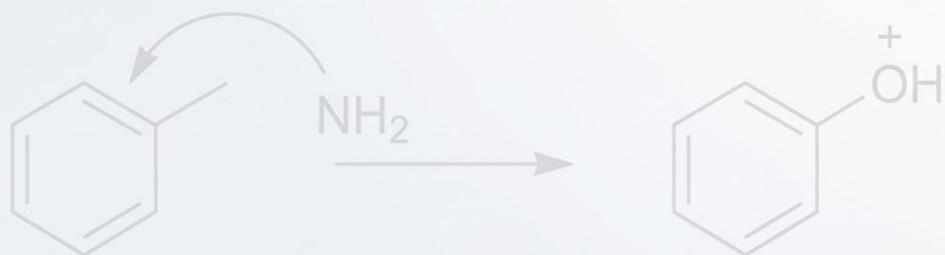




**SUBSTITUIÇÃO  
NUCLEOFÍLICA: SN1 E SN2**

Professor Carlos Júnior





# Substituição nucleofílica

São reações em que um grupo ligado a um substrato é substituído por um nucleófilo



Reação de substituição nucleofílica  
bimolecular (SN2)



Reação de substituição nucleofílica  
unimolecular (SN1)

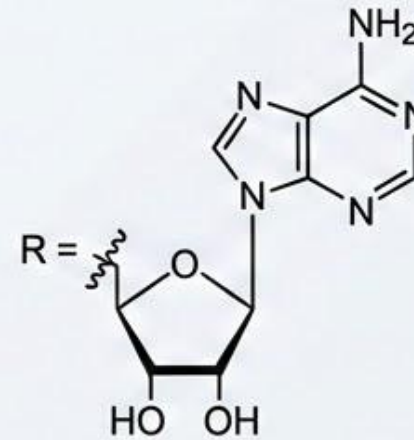
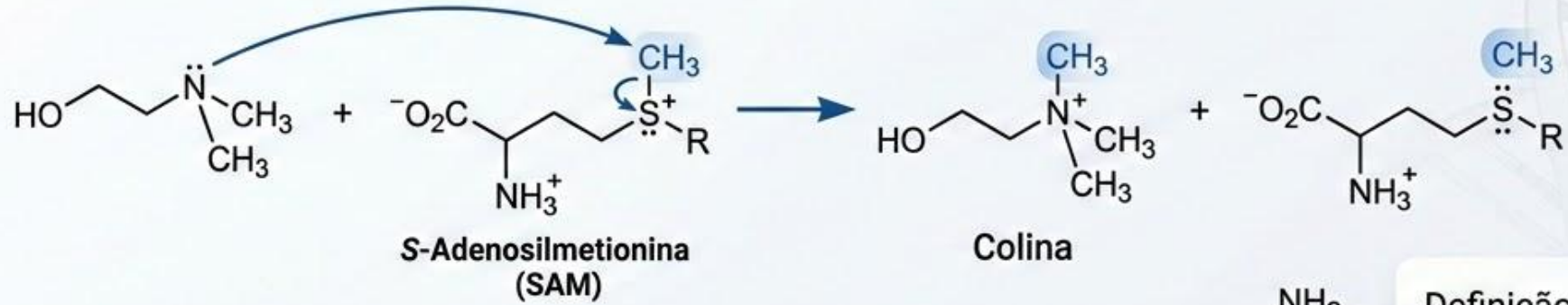


Reação de substituição nucleofílica  
acíclica (SNAc)

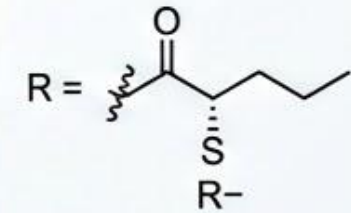


Reação de substituição nucleofílica  
aromática (SNAr)

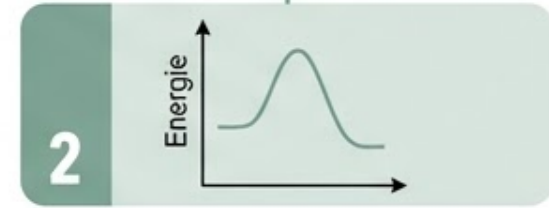
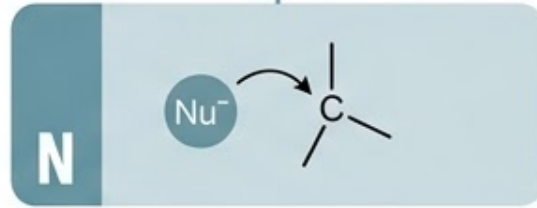
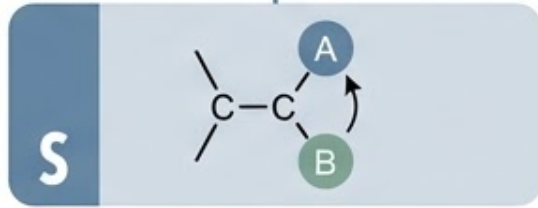
# Metilação Biológica com SAM



Definição do Grupo R:



# SN2

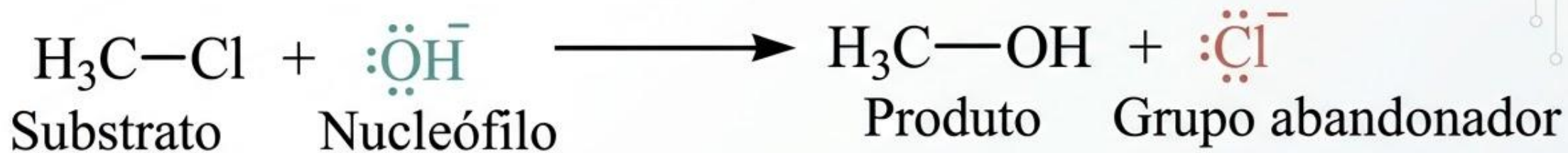


S = Substituição

N = Nucleofílica

2 = Bimolecular (por que a reação apresenta cinética de segunda ordem)

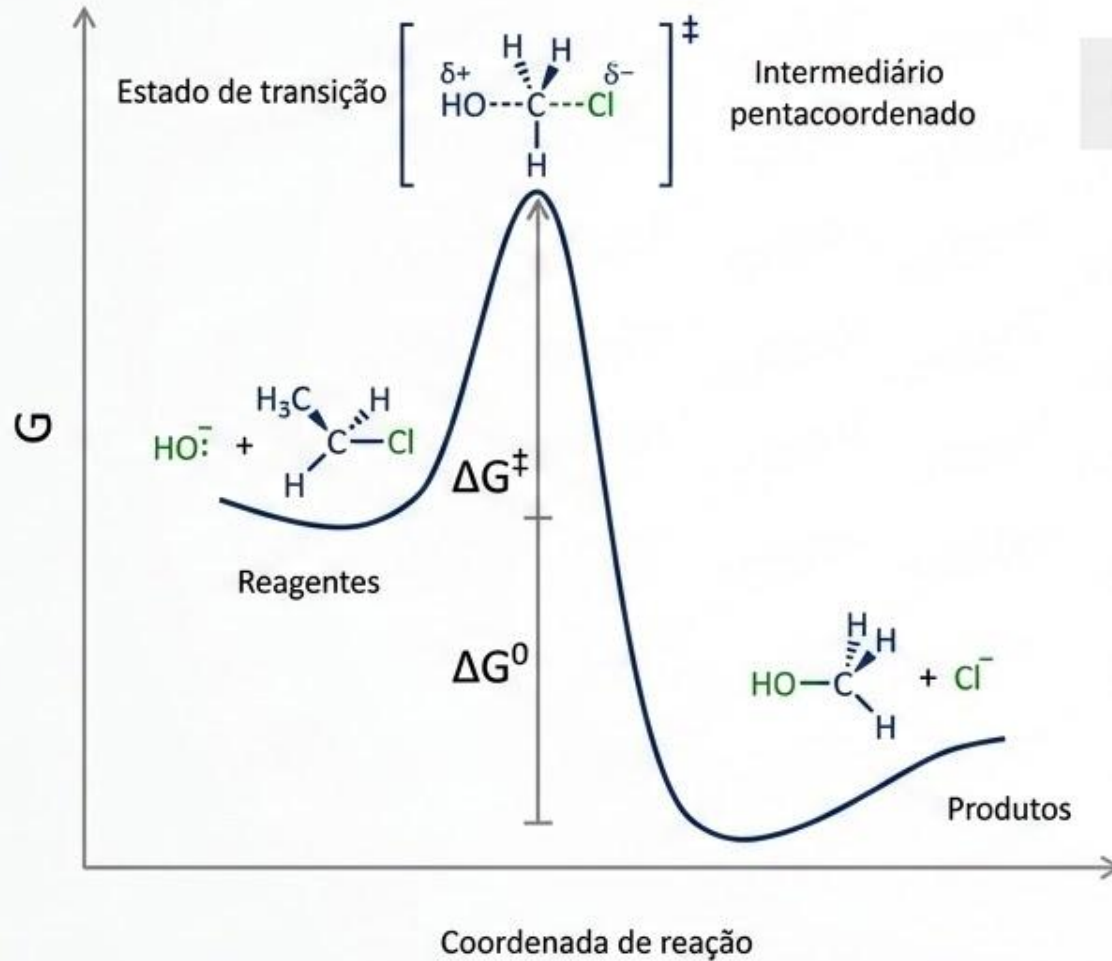
# MECANISMO SN2



Mecanismo



# S<sub>N</sub>2

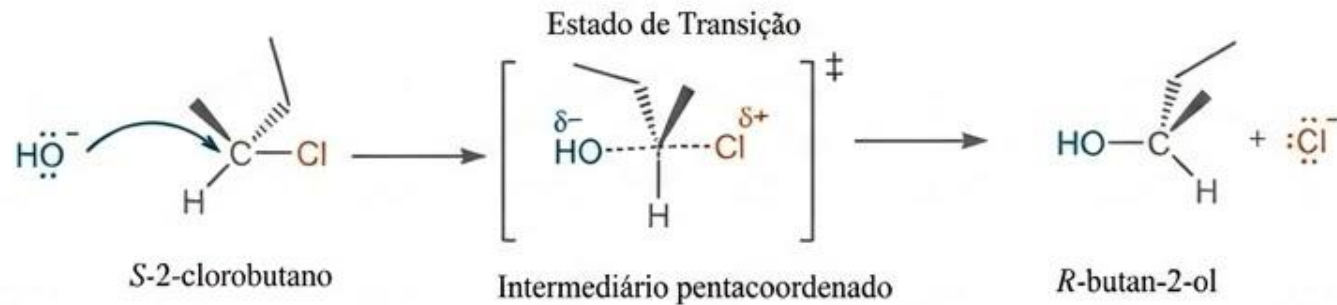


Processo de substituição ocorre em uma só etapa

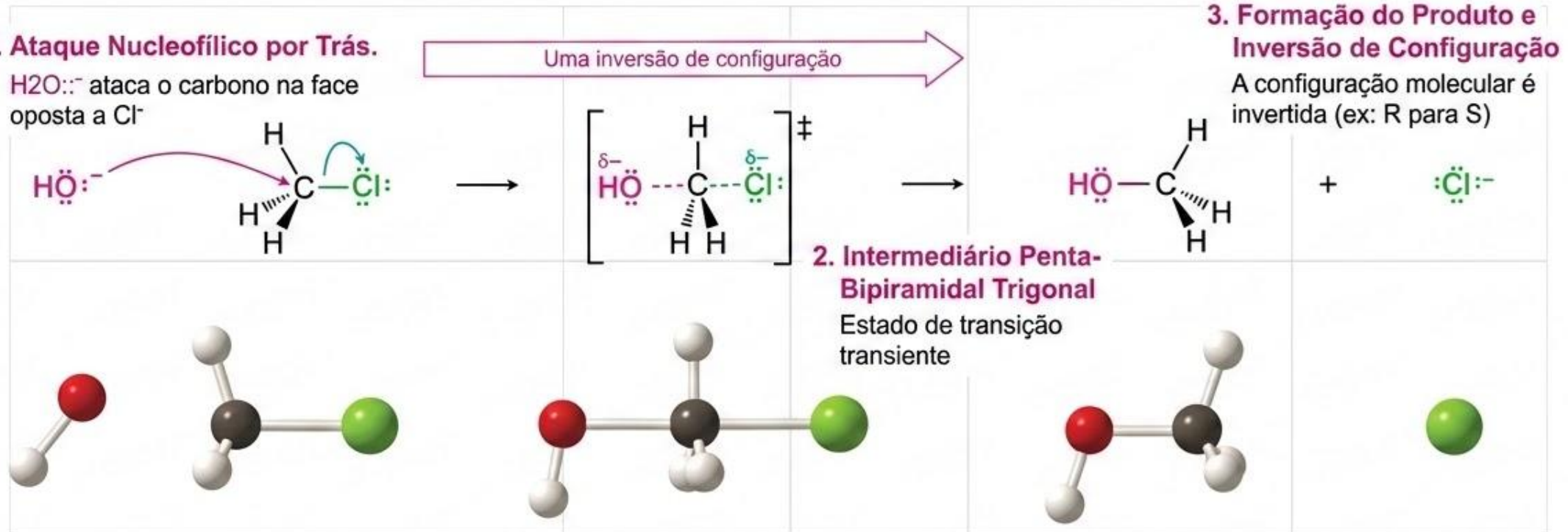
$V = k [\text{substrato}] \cdot [\text{nucleófilo}]$   
 $V = k [\text{clorometano}] \cdot [\text{hidróxido}]$   
 $1 + 1 = 2$  reação de 2ª ordem global

# Mecanismo da Reação

## Processo da Reação SN2



# Estereoquímica da Reação SN2: Inversão de Walden



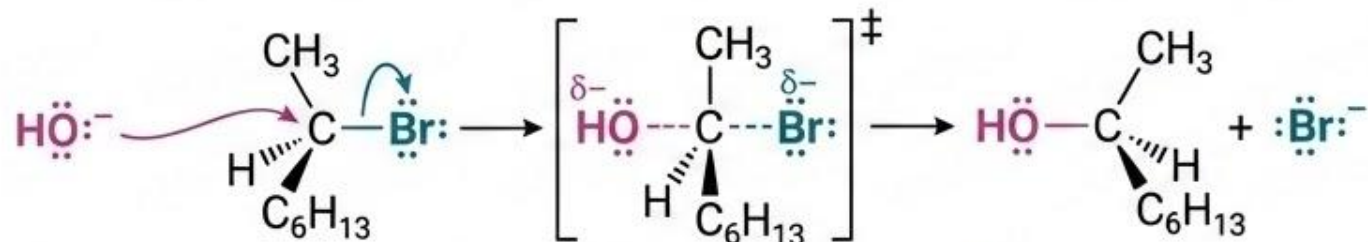
1. ATAQUE CONCERTADO  
(Etapa Única)

2. ESTADO DE TRANSIÇÃO  
ALTAMENTE ENERGÉTICO

3. PRODUTO COM CONFIGURAÇÃO  
INVERTIDA  
(INVERSÃO DE WALDEN)

# REAÇÃO S<sub>N</sub>2: ESTEREOQUÍMICA E ENERGIA

A reação do (*R*)-(-)-2-bromo-octano com o hidróxido de sódio é uma reação S<sub>N</sub>2 e ocorre com inversão completa de configuração:



Uma inversão de configuração

(*R*)-(-)-2-Bromo-octano

$[\alpha]_D^{25} = -34,25^\circ$

Pureza enantiomérica = 100%

(*S*)-(+)-2-Octanol

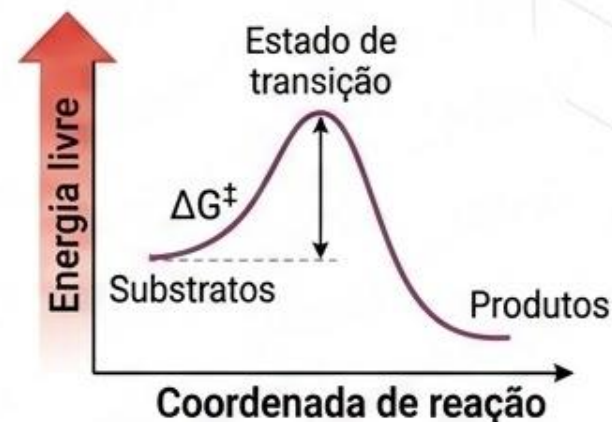
$[\alpha]_D^{25} = +9,90^\circ$

Pureza enantiomérica = 100%

1. ATAQUE CONCERTADO  
(Etapa Única)

2. ESTADO DE TRANSIÇÃO  
ALTAMENTE ENERGÉTICO

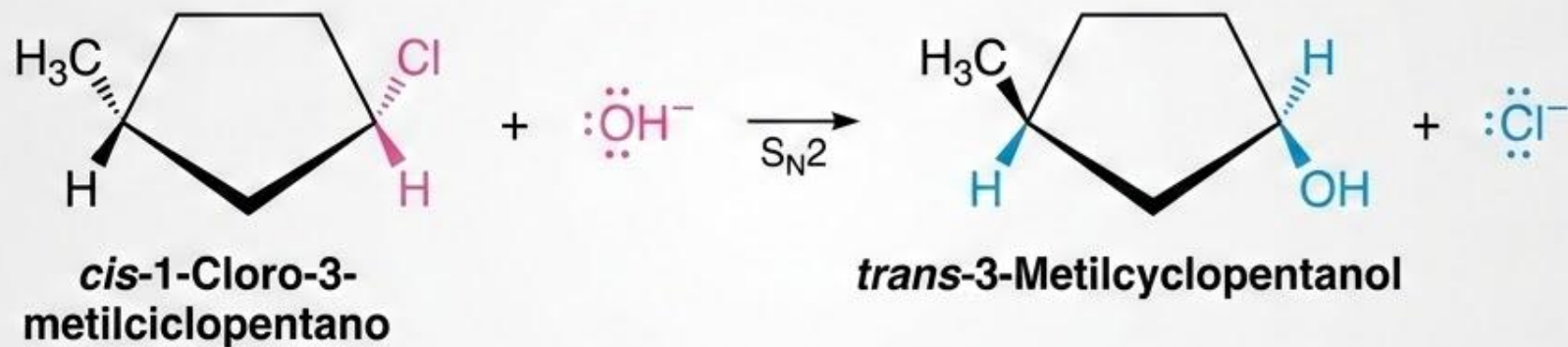
3. PRODUTO COM CONFIGURAÇÃO  
INVERTIDA  
(INVERSÃO DE WALDEN)



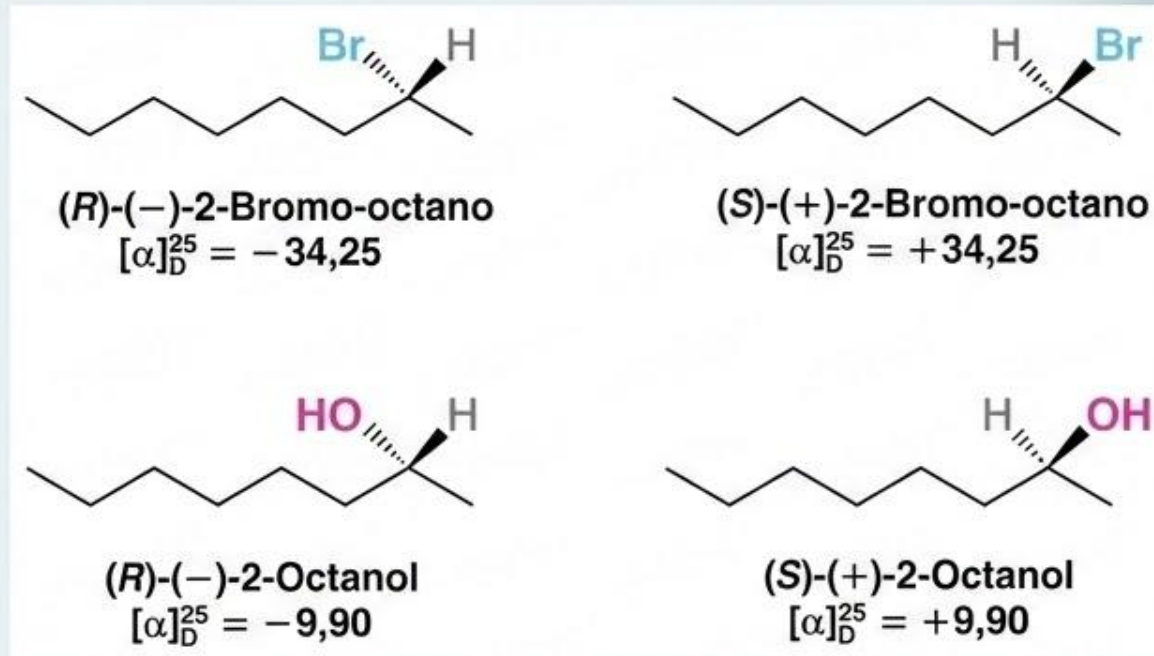
Uma reação S<sub>N</sub>2 tem um estado de transição.

# AS REAÇÕES $S_N2$ SEMPRE OCORREM COM INVERSÕES DE CONFIGURAÇÕES

Uma inversão de configuração



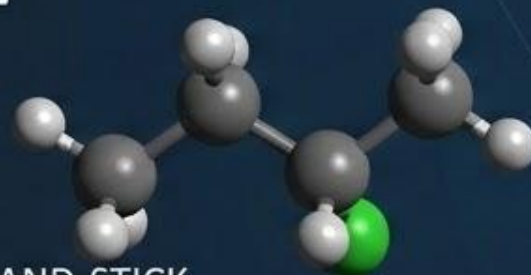
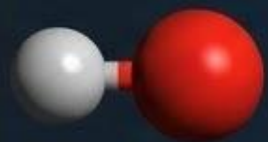
## AS REAÇÕES SN2 SEMPRE OCORREM COM INVERSÕES DE CONFIGURAÇÕES



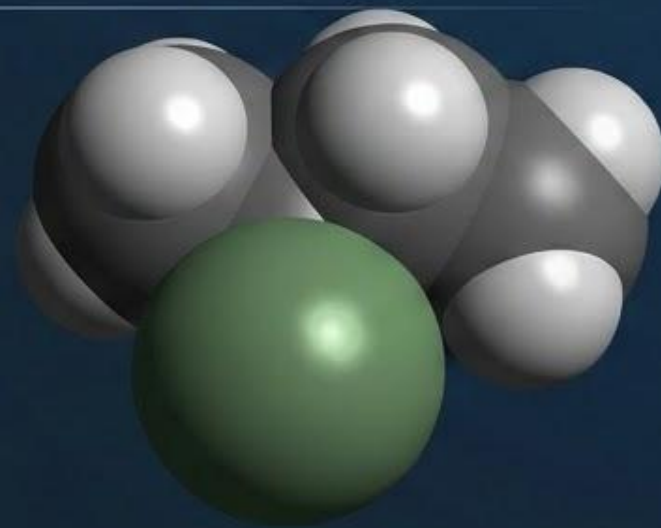
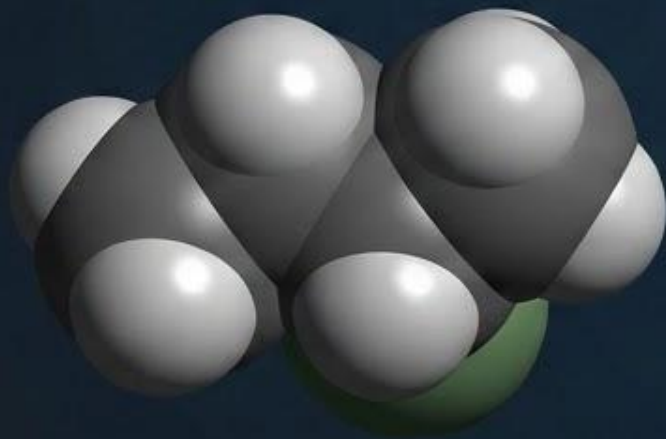
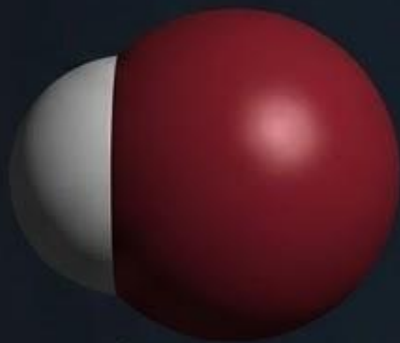
### ESTE RESULTADO É EVIDÊNCIA DO MECANISMO SN2

A inversão de configuração de (R) para (S) e vice-versa demonstra o ataque nucleofílico pela face oposta ao grupo de saída, típico da SN2.

# SN2



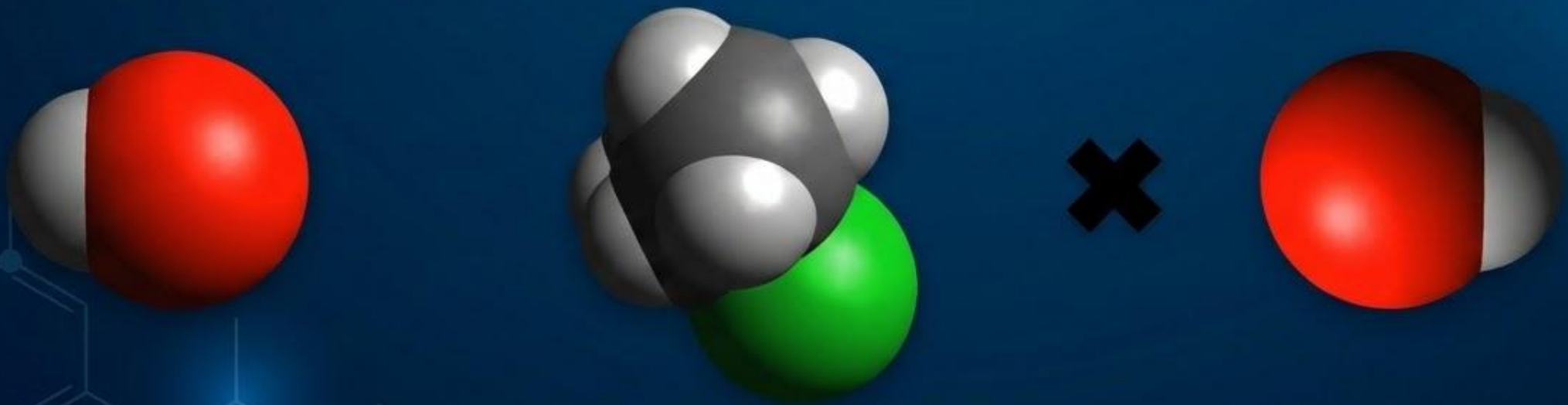
REPRESENTAÇÃO BALL-AND-STICK



MODELOS SPACE-FILLING

# MECANISMO SN2: ATAQUE TRASEIRO

Impedimento Estérico do Grupo de Saída



Face oposta ao GA desimpedida estericamente

# REAÇÃO SN2: RESUMO



## Intermediário Pentacoordenado

Estado de transição com geometria bipiramidal trigonal.



## Processo em Etapa Única

Ataque do nucleófilo e saída do grupo ocorrem simultaneamente.



## Cinética de Segunda Ordem

Velocidade depende do substrato e do nucleófilo:  $v = k[\text{RX}][\text{Nu}^-]$ .



## Inversão de Configuração

Ocorre a inversão de Walden devido ao ataque por trás.

# SN1



**S**

Substituição



**N**

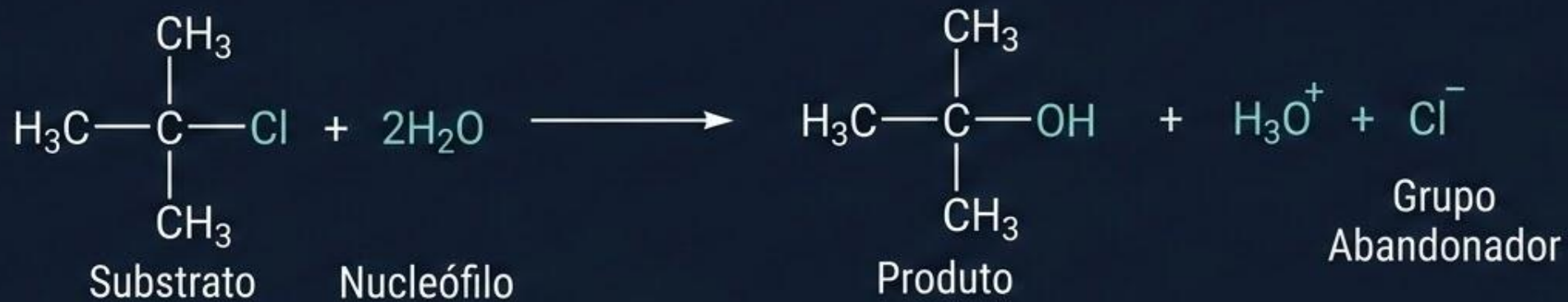
Nucleofílica



**1**

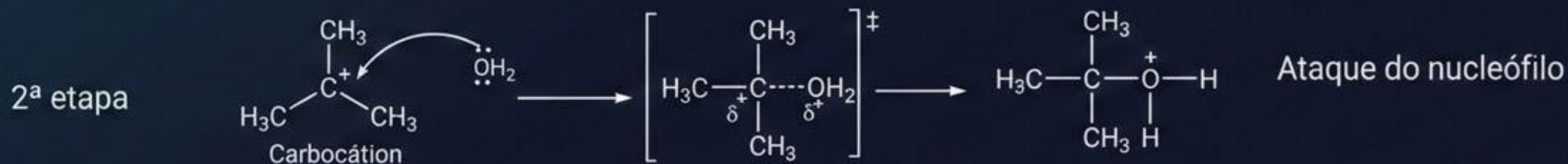
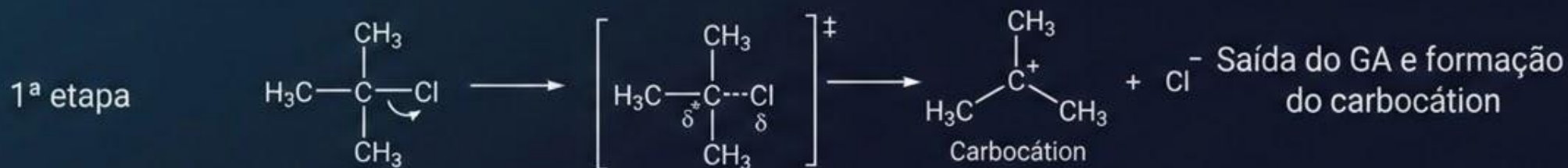
Unimolecular (por que a reação apresenta cinética de primeira ordem)

# SN1



# SN1

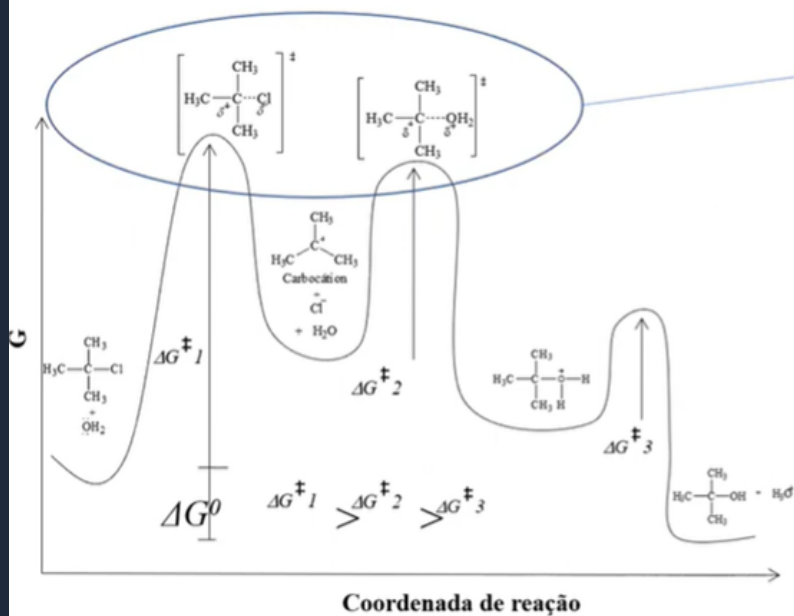
## Mecanismo



# SN1 | Cinética e Energia

Diagrama de Coordenada de Reação

## SN1



## Cinética da Reação

Lei de Velocidade:

$$V = k [\text{substrato}]$$

- Reação de 1ª ordem global
- Unimolecular (SN1)

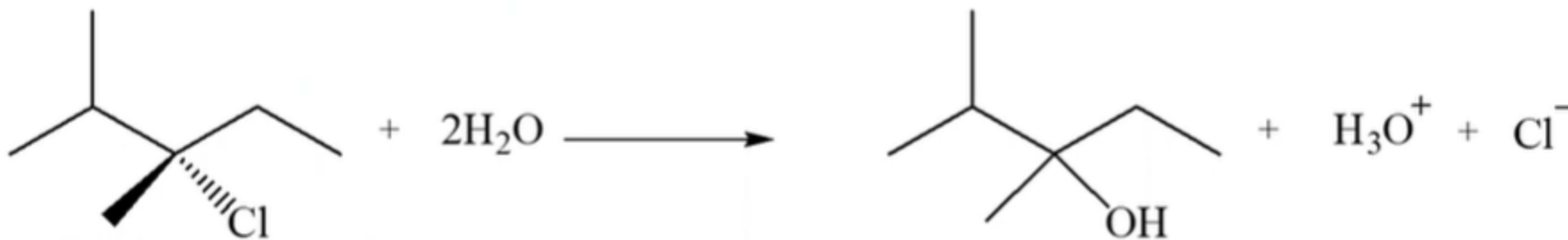
## Mecanismo

Processo de substituição que ocorre em **duas etapas** principais:

1. Formação do Carbocátion (Etapa lenta)
2. Ataque do Nucleófilo (Etapa rápida)

# SN1 | Visão Geral da Reação

Equação Química Global



(S)-3-cloro-2,3-dimetilpentano

*Enantiomericamente puro*

2,3-dimetilpentan-3-ol

*Racêmico*

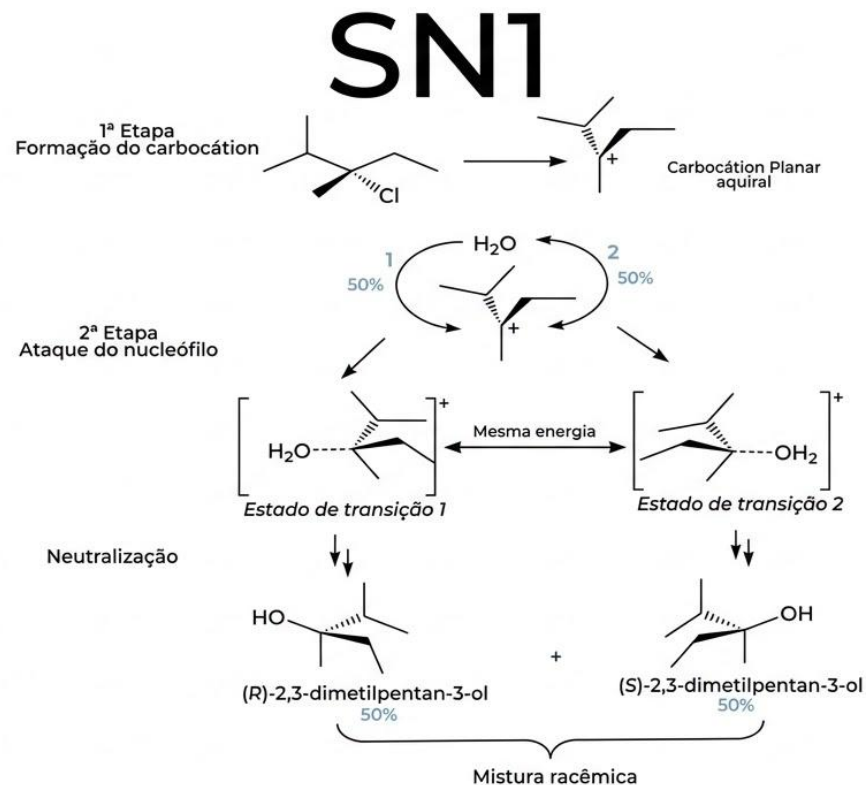
## Substrato Inicial

(S)-3-cloro-2,3-dimetilpentano  
*Enantiomericamente puro*

## Produto Final

2,3-dimetilpentan-3-ol  
Mistura Racêmica

# SN1 | Mecanismo Detalhado



## Etapas da Reação

### 1ª Etapa: Formação do Carbocátion

O grupo de saída parte, gerando um carbocátion plano aquiral.

### 2ª Etapa: Ataque do Nucleófilo

A água (nucleófilo) ataca ambos os lados do carbocátion com 50% de probabilidade para cada face.

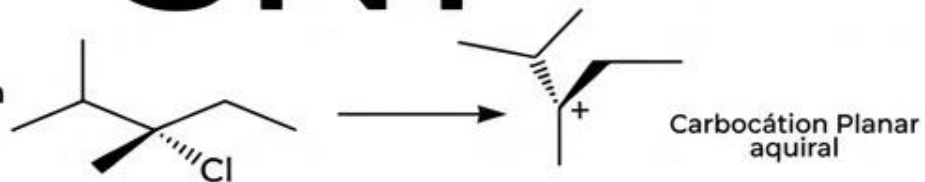
### Neutralização

A perda de um próton resulta na formação dos produtos finais.

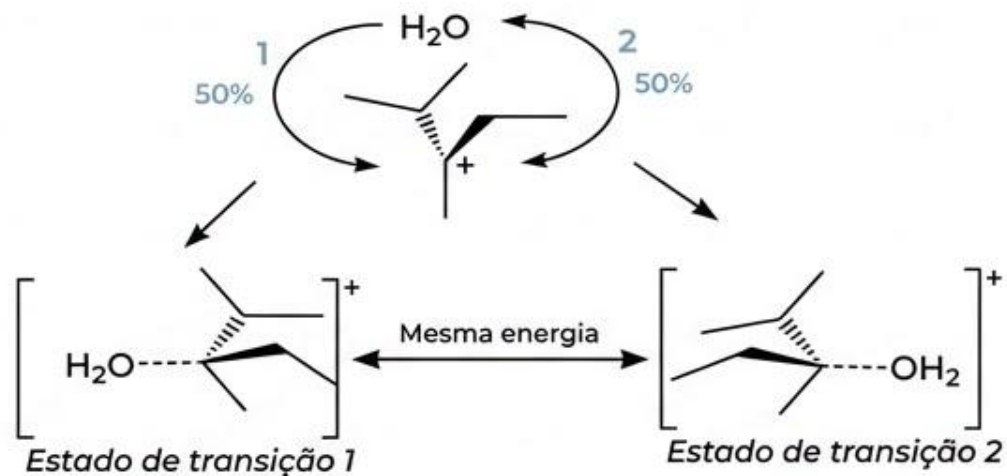
Formação de 50% do enantiômero (R) e 50% do (S).

# SN1

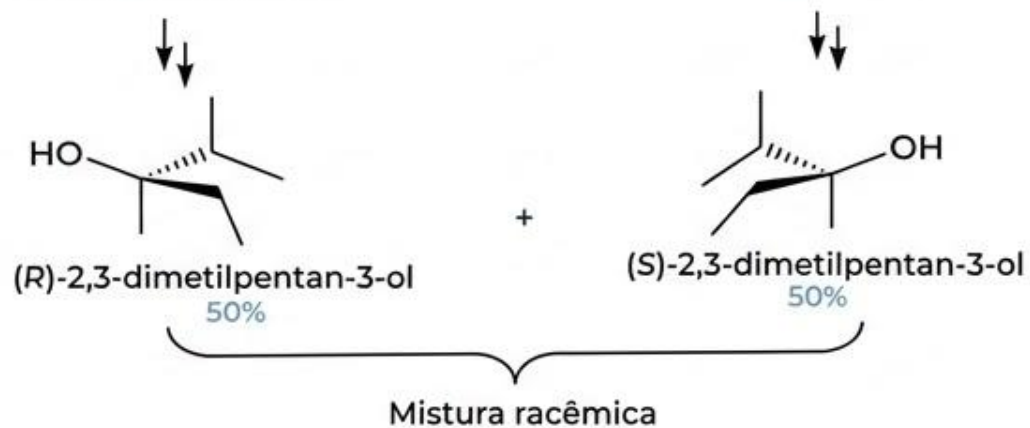
1ª Etapa  
Formação do carbocátion



2ª Etapa  
Ataque do nucleófilo

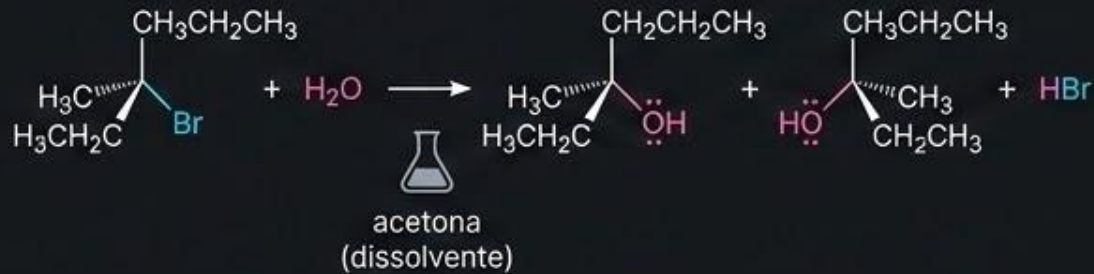


Neutralização



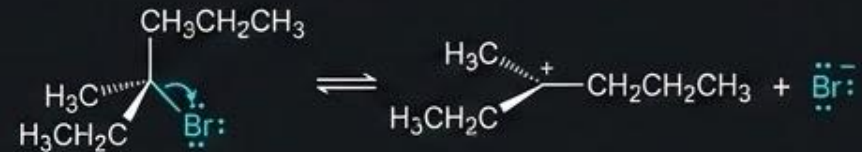
# A Estereoquímica de uma Reação S<sub>N</sub>1

## REAÇÃO



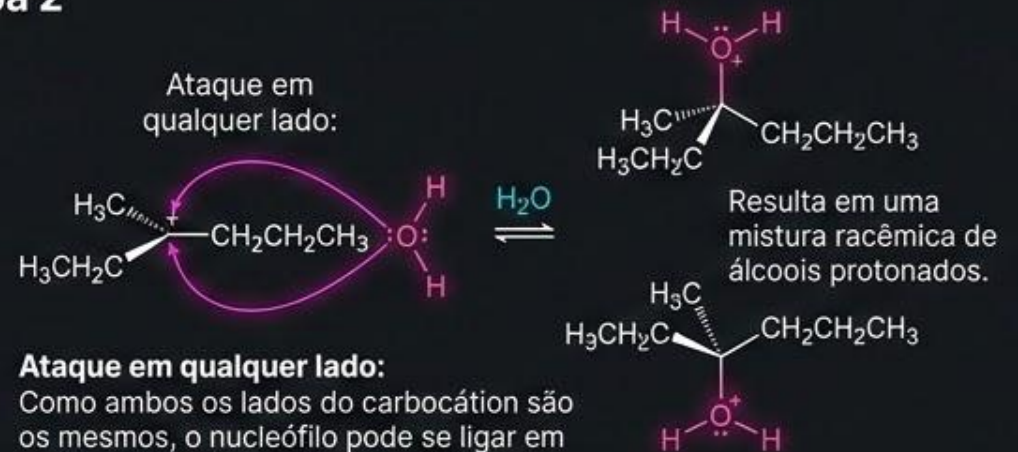
## MECANISMO

### Etapa 1



A saída do grupo abandonador (auxiliada pela ligação de hidrogênio com o solvente) leva ao carbocátion.

### Etapa 2

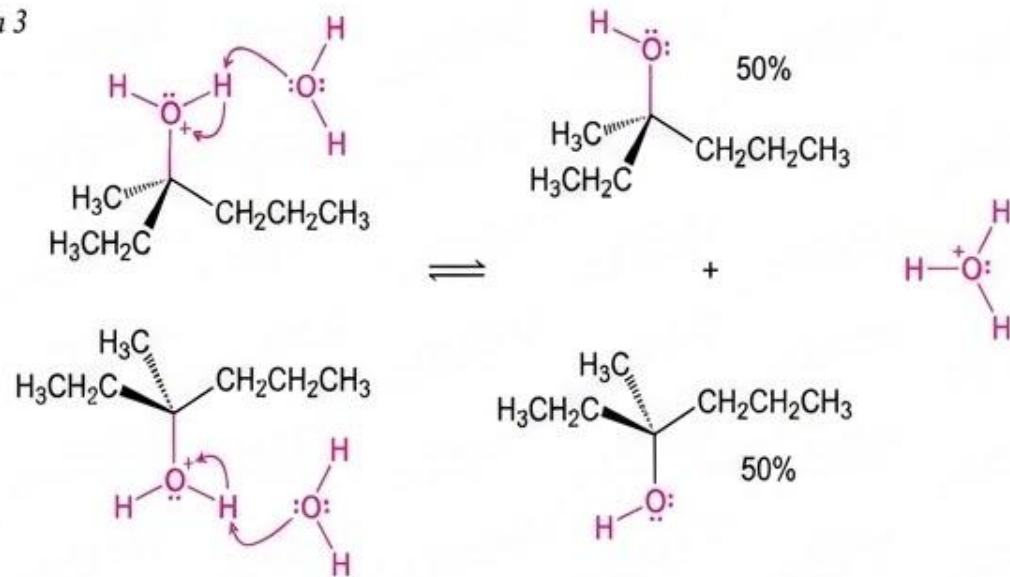


#### Ataque em qualquer lado:

Como ambos os lados do carbocátion são os mesmos, o nucleófilo pode se ligar em qualquer lado formando uma mistura de estereoisômeros.

# Etapa 3 | Desprotonação e Racemização

Etapa 3



Moléculas adicionais do solvente (água) desprotonam o íon alquiloxonio.

O produto é uma mistura racêmica.

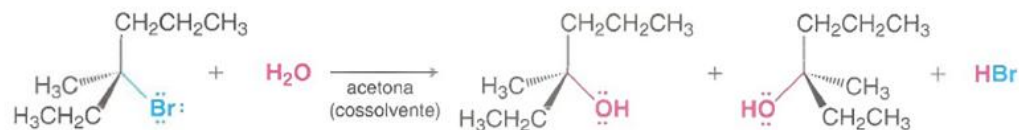
A reação  $S_N1$  do (S)-3-bromo-3-metil-hexano avança porque o carbocátion intermediário é quiral e o ataque pelo nucleófilo pode ocorrer nos dois lados.

## Detalhes do Mecanismo Final

- **Desprotonação do Íon Alquiloxonio:** Moléculas adicionais do solvente (água) removem um próton do intermediário alquiloxonio formado.
- **Formação de Mistura Racêmica (50/50):** O ataque pelo nucleófilo pode ocorrer em ambas as faces planares do carbocátion intermediário com igual probabilidade, resultando em uma mistura racêmica de enantiômeros.
- **Racemização na  $S_N1$ :** A planaridade do carbocátion e o ataque em ambos os lados causam a racemização do produto.

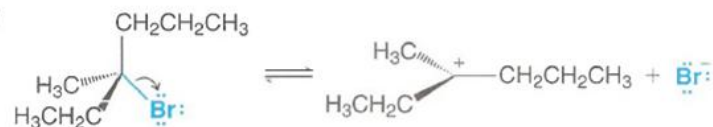
# Estereoquímica | Reação SN1

## REAÇÃO



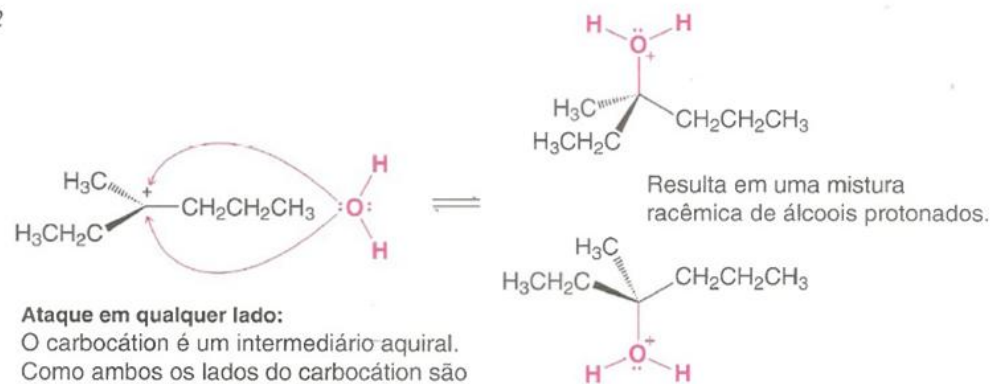
## MECANISMO

### Etapa 1



A saída do grupo abandonador (auxiliada pela ligação de hidrogênio com o solvente) leva ao carbocátion.

### Etapa 2



#### Ataque em qualquer lado:

O carbocátion é um intermediário aquiral. Como ambos os lados do carbocátion são os mesmos, o nucleófilo pode se ligar em qualquer lado formando uma mistura de

## Mecanismo da Reação

### Etapa 1: Formação do Carbocátion

A saída do grupo abandonador ( $\text{Br}^-$ ), auxiliada por pontes de hidrogênio do solvente, gera um intermediário carbocátion plano.

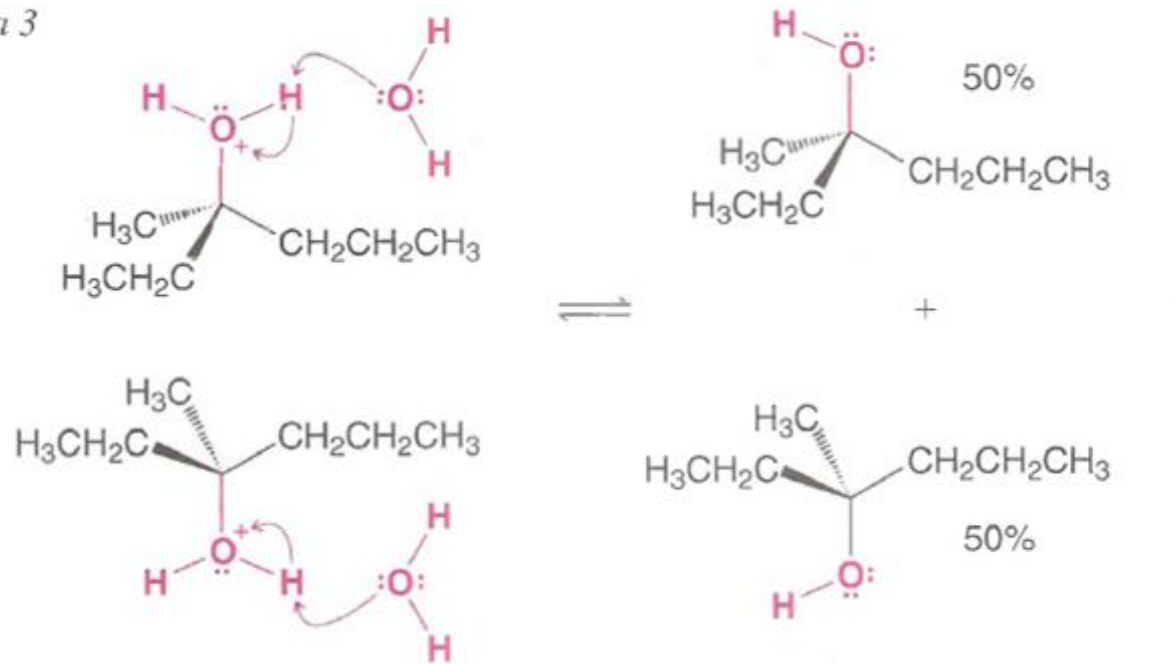
### Etapa 2: Ataque do Nucleófilo

Como o carbocátion é plano e simétrico, o nucleófilo ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) pode atacar qualquer uma das faces com igual probabilidade.

O ataque em ambos os lados resulta em uma mistura de estereoisômeros (enantiômeros), caracterizando a racemização.

# Etapa 3 | Desprotonação e Racemização

Etapa 3



Moléculas adicionais do solvente (água) desprotonam o íon alquioxônio.

O produto é uma mistura rac

(S)-3-bromo-3-metil-hexano avança com racemização porque o carbocátion intermediário pode ocorrer de ambos os lados.

## Mecanismo Final

Desprotonação do Alquioxônio:

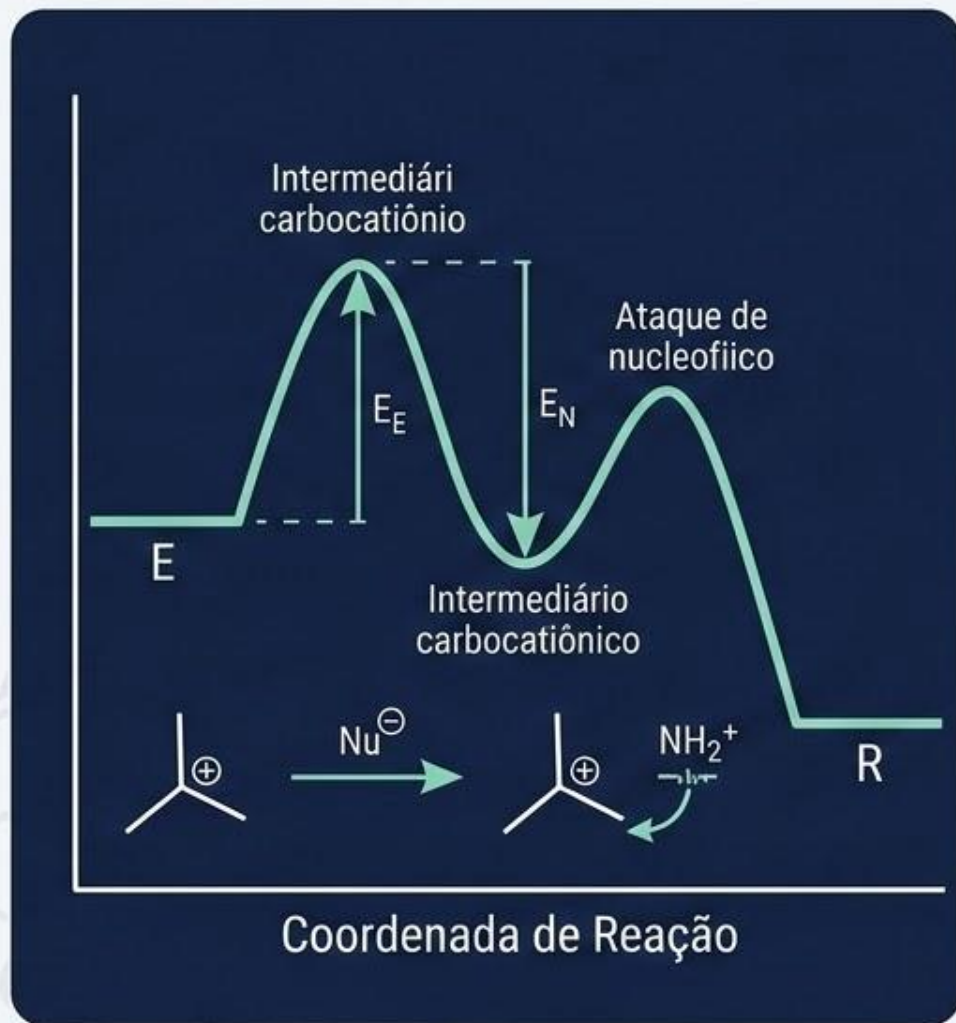
Moléculas adicionais do solvente (água) desprotonam o íon alquioxônio formado no ataque nucleofílico.

Formação do Produto:

A reação SN1 do (S)-3-bromo-3-metil-hexano avança com racemização.

O produto é uma mistura racêmica, pois o ataque pelo nucleófilo pode ocorrer de ambos os lados do carbocátion intermediário plano.

# SN1 | Resumo



## 1. Intermediário Carbocatiônico

Formação de um íon carbocátion como intermediário da reação.



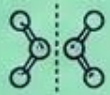
## 2. Mecanismo de Duas Etapas

Composto por uma etapa lenta de formação do carbocátion e uma etapa rápida de ataque nucleofílico.



## 3. Cinética de Primeira Ordem

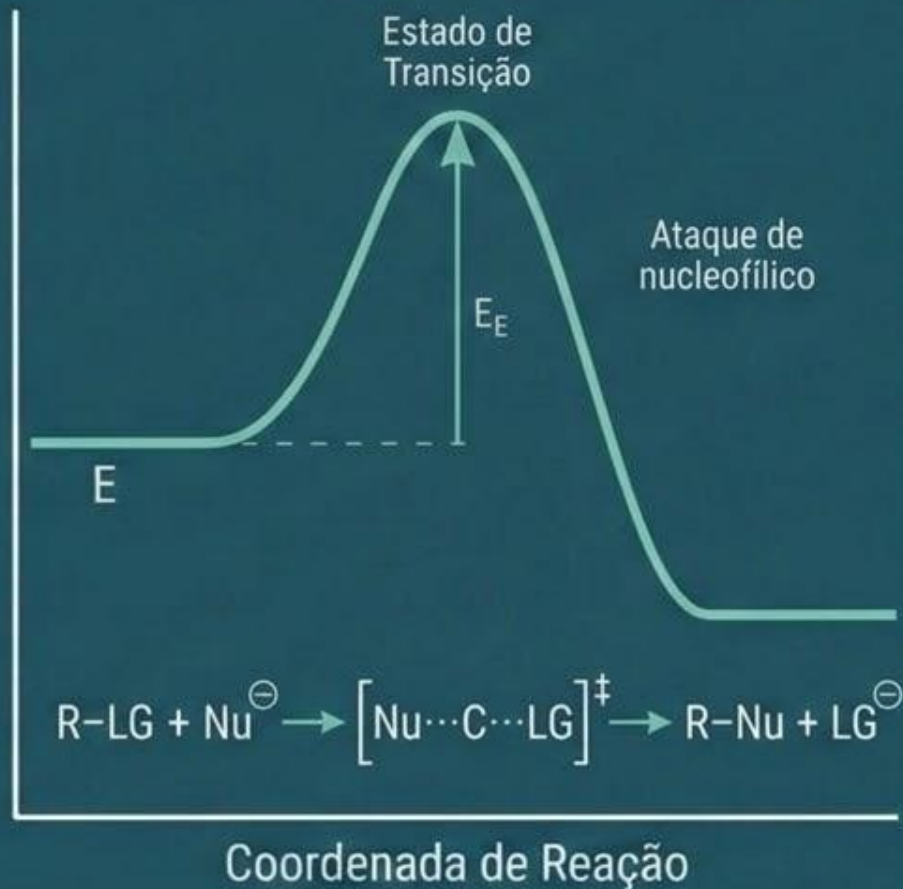
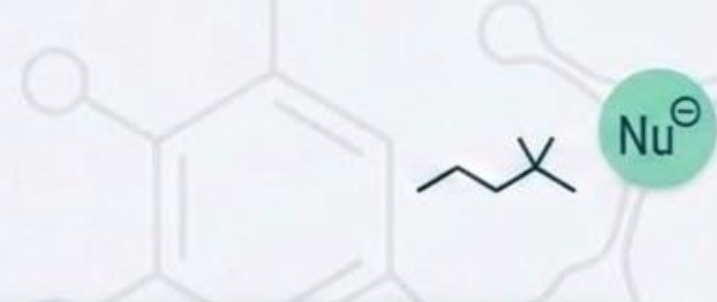
A velocidade depende exclusivamente da concentração do substrato:  $V = k [\text{substrato}]$ .



## 4. Racemização

Resulta na formação de uma mistura racêmica (50/50) dos estereoisômeros.

# REAÇÃO SN2: RESUMO



## 1. Intermediário Pentacoordenado

Formação de um íon carbocátion como intermediário da reação.



## 2. Processo em Etapa Única

Composto por uma etapa lenta de formação do carbocátion e uma etapa rápida de ataque nucleofílico.



## 3. Cinética de Segunda Ordem

A velocidade depende exclusivamente da concentração do substrato:  $V = k[\text{RX}][\text{Nu}^-]$



## 4. Inversão de Configuração

Resulta na formação de uma mistura racêmica (50/50) dos estereoisômeros.



# SN2 x SN1

## SN2



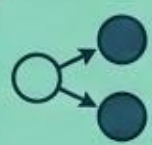
### Intermediário pentacoordenado

Formação de um intermediário pentacoordenado.



### Processo de substituição em uma etapa

Ocorre em uma única etapa concertada.



### Cinética de segunda ordem

Velocidade depende de duas concentrações.



### Inversão de configuração

Gera inversão de configuração na estereoquímica.

## SN1



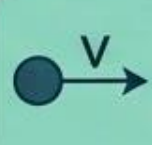
### Intermediário carbocatiônico

Formação de um intermediário carbocatiônico plano.



### Processo de substituição em duas etapas

Envolve formação de carbocátion e ataque.



### Cinética de primeira ordem

Velocidade depende de apenas uma concentração.



### Racemização

Ocorre racemização com perda de estereoquímica e formação de mistura 50/50.

# SN2 x SN1

A estrutura do substrato é um fator determinante para definir se a reação ocorrerá por SN2 ou SN1



**1. Estabilidade do possível carbocátion formado**

Formação de um intermediário carbocátion plano.  
(A estabilidade determina a viabilidade da via SN1)

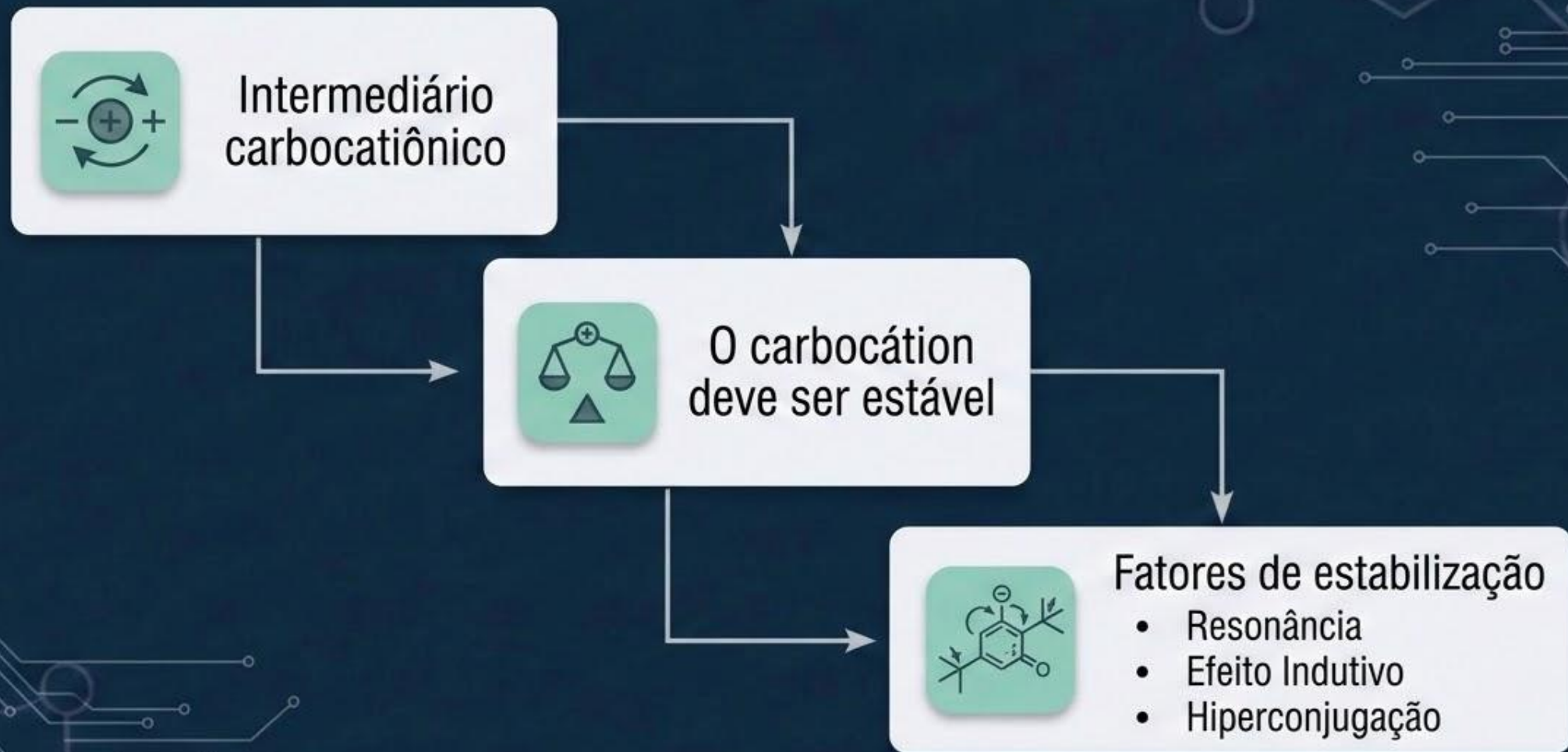


**2. Impedimento estérico da face oposta ao grupo abandonador (GA)**

Dificulta o ataque por trás.  
(A face oposta ao GA deve estar desimpedida para SN2)



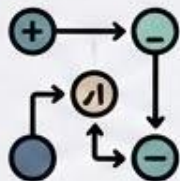
# SN1



# Força dos Nucleófilos

## Ordem e Impacto na Velocidade

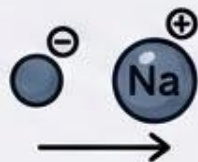
1



### Ordem de Força

Nucleófilos mais fortes reagem mais rápido (especialmente em SN2). Força geralmente aumenta com a carga negativa.

2



### Exemplos de Força

$^-OH > H_2O$ ,  
 $^-SCH_3 > ^-OH$   
(devido à polarizabilidade),  
 $^-CN > ^-OH$

3



### Ataque Rápido (SN2)

Exemplo: Nitrilo ( $^-CN$ ) com brometo de metila ( $CH_3Br$ ). Nucleófilo forte leva a uma reação muito rápida.

4



### Ataque Lento (SN2)

Exemplo: Água ( $H_2O$ ) com brometo de metila ( $CH_3Br$ ). Nucleófilo fraco resulta em uma velocidade muito baixa.

# FATORES QUE INFLUENCIAM A VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE SN

1



Estrutura do substrato

2



**Força** do nucleófilo

3



Estabilidade do GA

4



Solvente

# FATORES QUE INFLUENCIAM A VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE SN

1



Estrutura do substrato

2



**Força** do nucleófilo

3



Estabilidade do GA

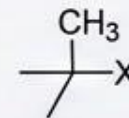
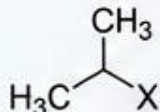
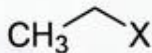
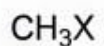
4



Solvente

# REAÇÃO S<sub>N</sub>2 | Reatividade dos Haletos de Alquila

Os haletos de alquila simples mostram a seguinte ordem geral de reatividade em reações S<sub>N</sub>2:



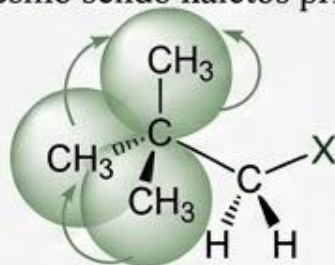
**Metila > Primário (1°) > Secundário (2°) >> (Terciário (3°) — inerte)**

**Tabela 6.4** Velocidades Relativas S<sub>N</sub>2

Substituente	Composto	Estrutura (Exemplo)	Velocidade Relativa Aprox.
Metila	CH <sub>3</sub> X	CH <sub>3</sub> X	30
Primário (1°)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> X	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> X	1
Secundário (2°)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHX	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{X} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,03
Neopentila	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> X	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{X} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,00001
Terciário (3°)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CX	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{X} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	~0

# REATIVIDADE DE HALETOS DE ALQUILA | IMPEDIMENTO ESTÉRICO DO NEOPENTILA

Os haletos de neopentila, mesmo sendo haletos primários, são inertes:



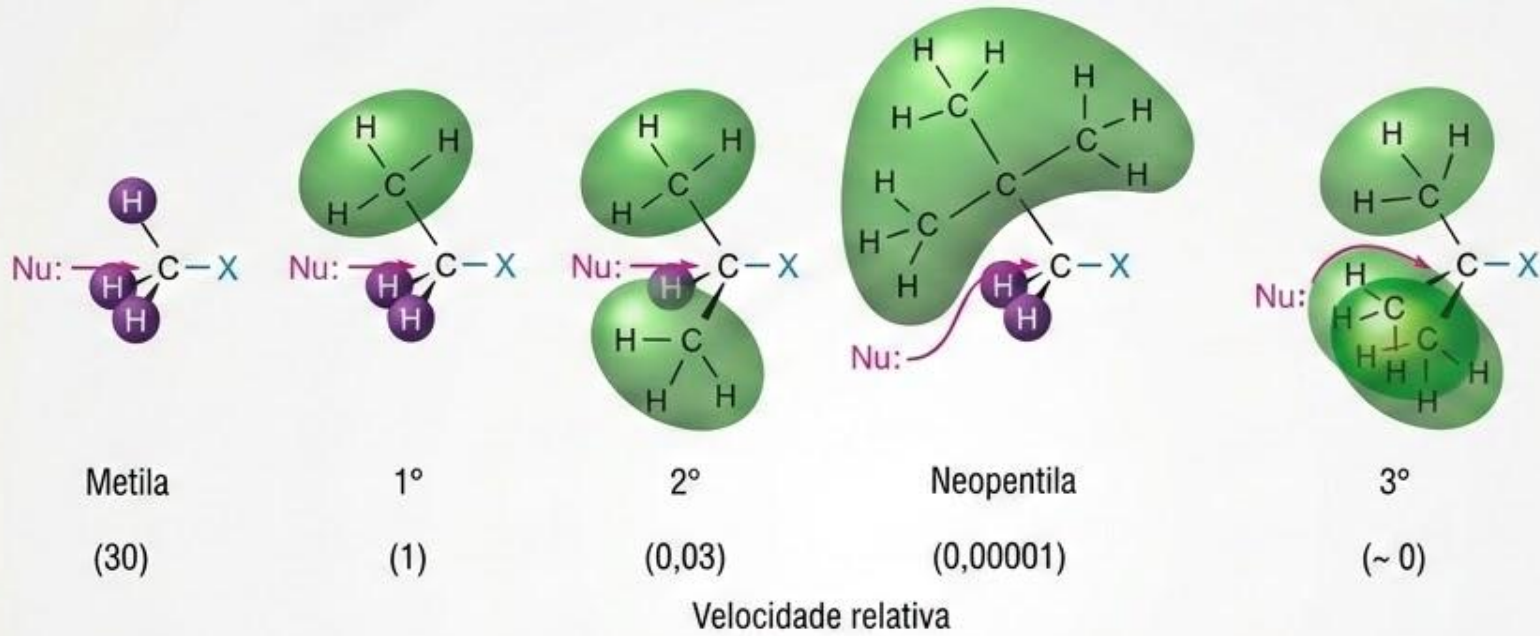
**Um haleto de neopentila**

O fator importante por trás dessa ordem de reatividade é um efeito estérico e, neste caso, um impedimento estérico.

## **⚡ Conclusão:**

O fator importante por trás dessa ordem de reatividade é um efeito estérico e, neste caso, um impedimento estérico.

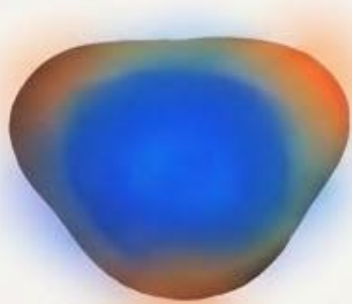
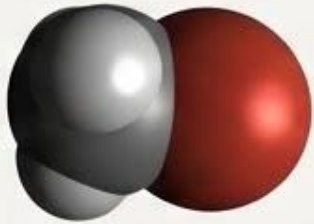
# ESTUDO DE VELOCIDADE RELATIVA: EFEITO DO SUBSTRATO NO SN2



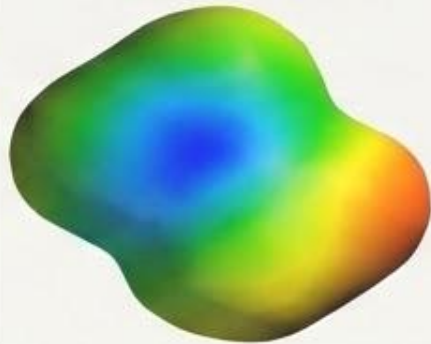
# SN2 x SN1: EFEITO DO SUBSTRATO

SUBSTRATO E MECANISMO

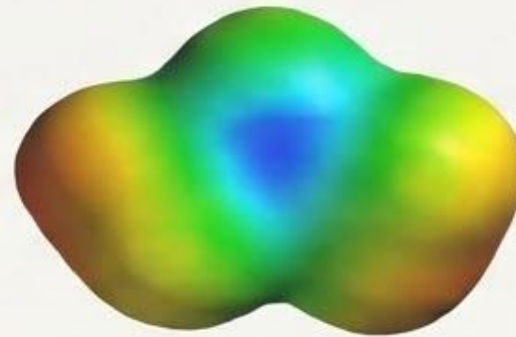
Metílico



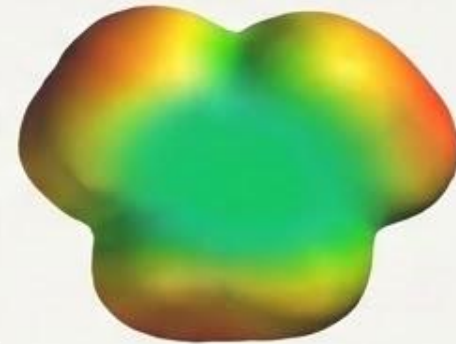
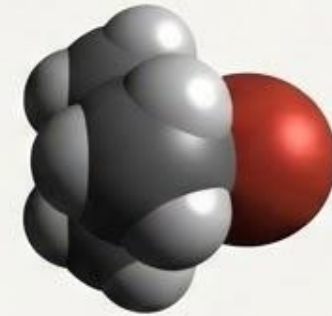
Primário



Secundário



Terciário



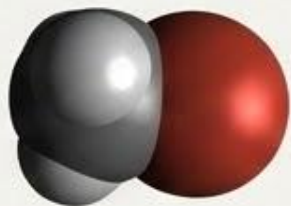
← FACILIDADE SN2 (IMPEDIMENTO ESTÉRICO)

→ ESTABILIDADE DO CARBOCÁTION (SN1)

# IMPEDIMENTO ESTÉRICO DA FACE OPOSTA AO GA

①

Metílico



②

Primário



③

Secundário



④

Terciário

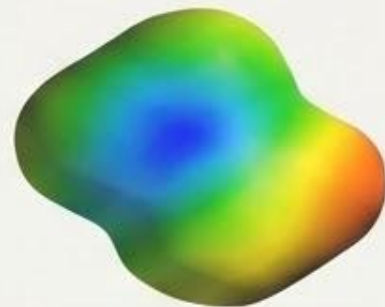


## ESTABILIDADE DO CARBOCÁTION FORMADO

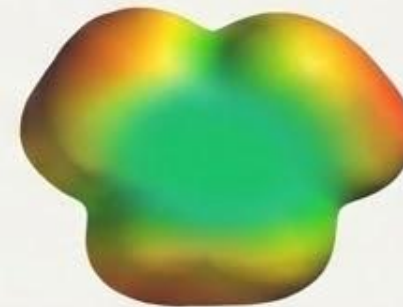
Metílico



Secundário



Terciário



# SN2 vs SN1: Efeito do Substrato

## Metílico



Reagem via SN2

- Baixo impedimento estérico na face oposta ao GA.
- Gera um carbocátion instável (favorece SN2 direta).

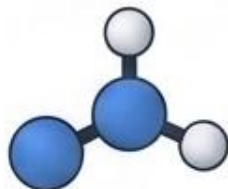


## Primário



Pref. via SN2

- Baixo impedimento estérico na face oposta ao GA.
- Gera um carbocátion instável.



## Secundário



SN1 ou SN2

- Impedimento estérico moderado na face oposta ao GA.
- Gera um carbocátion moderadamente estável.



## Terciário



Reagem via SN1

- Alto impedimento estérico na face oposta ao GA.
- Gera um carbocátion estável (favorece SN1).



MAIOR VELOCIDADE SN2 (MENOR IMPEDIMENTO)

MAIOR VELOCIDADE SN1 (MAIOR ESTABILIDADE DO CARBOCÁTION)

# FATORES QUE INFLUENCIAM A VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE SN

1



Estrutura do substrato

2



**Força** do nucleófilo

3



Estabilidade do GA

4



Solvente

# FATORES QUE INFLUENCIAM A VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE SN

1



Estrutura do substrato

2



**Força** do nucleófilo

3



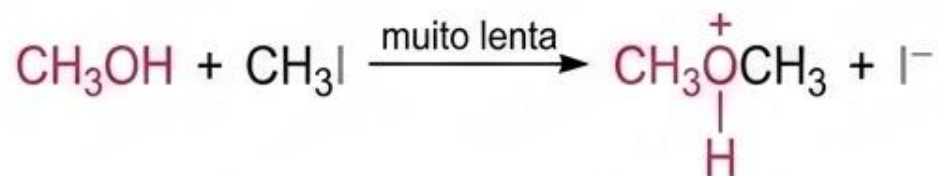
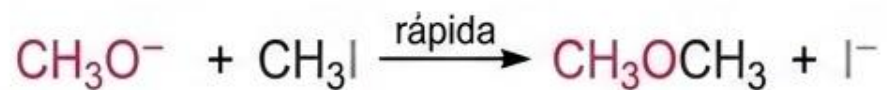
Estabilidade do GA

4



Solvente

## Comparativo de Força do Nucleófilo



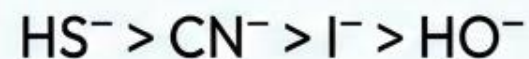
## Princípios Gerais da Nucleofilicidade



**1. Carga Negativa:** A nucleofilicidade geralmente aumenta com a carga negativa.



**2. Polarizabilidade:** Em solventes próticos, a nucleofilicidade aumenta com o tamanho e a polarizabilidade.



# FORÇA DO NUCLEÓFILO: COMPARAÇÃO

## SN2



Intermediário pentacoordenado



Processo de substituição em uma etapa



Cinética de segunda ordem



Mais sensível à força do nucleófilo

## SN1



Intermediário carbocatiônico



Processo de substituição em duas etapas



Cinética de primeira ordem



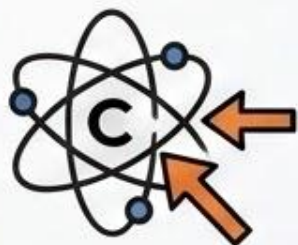
Pouca ou nenhuma influência da força do nucleófilo

# FORÇA DO NUCLEÓFILO

## Nucleófilo e átomo nucleofílico



**Nucleófilo:** É a espécie que reage como nucleófilo

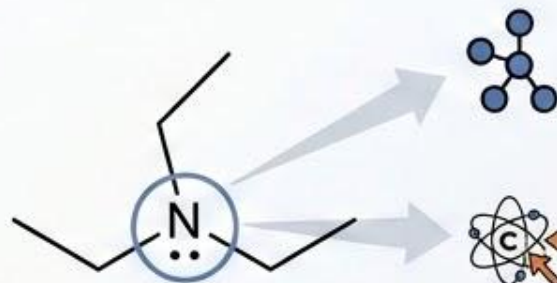


**Átomo nucleofílico:** É o átomo específico no nucleófilo que efetivamente forma a ligação covalente com o átomo de carbono.

# FORÇA DO NUCLEÓFILO



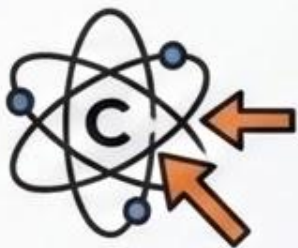
O nucleófilo é íon brometo e o átomo nucleofílico é próprio átomo de bromo



A trietilamina é o nucleófilo



O **nitrogênio** é o átomo nucleofílico

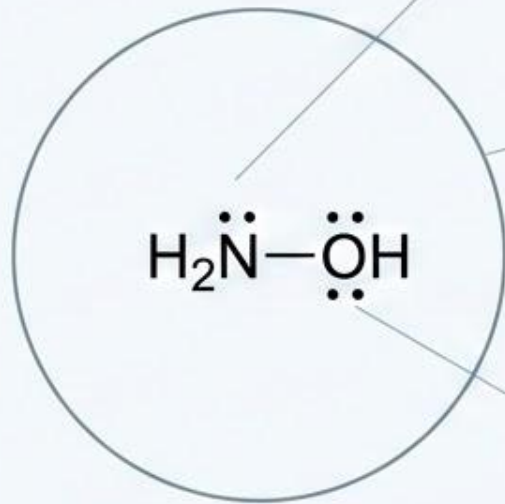


O íon **hidróxido** é o nucleófilo



O **oxigênio** é o átomo nucleofílico

# FORÇA DO NUCLEÓFILO



O nitrogênio é um átomo nucleofílico 

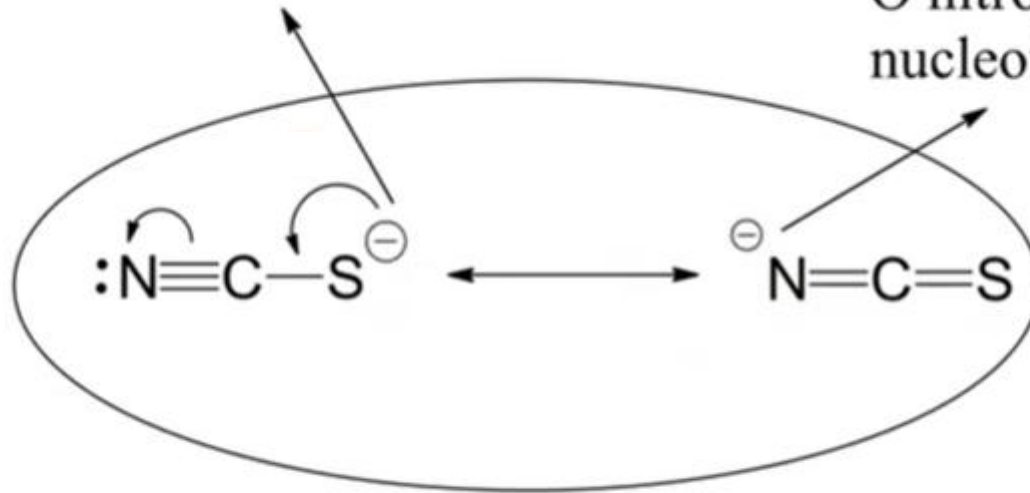
A hidroxilamina é o nucleofilo

O oxigênio é um átomo nucleofílico 

# Força do Nucleófilo

O enxofre é um átomo nucleofílico

O nitrogênio é um átomo nucleofílico



O íon tiocianato é o nucleófilo

# FORÇA DO NUCLEÓFILO

Como determinar a força de um nucleófilo?



## ABORDAGEM EMPÍRICA

- Baseia-se em características físico-químicas para comparar a nucleofilicidade de espécies.



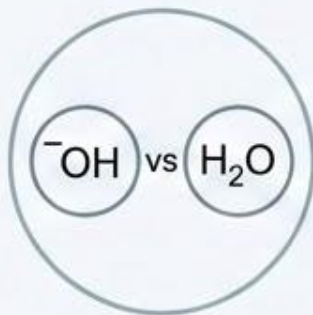
## ABORDAGEM QUANTITATIVA

- Utiliza dados experimentais e modelos matemáticos para definir um valor numérico.

# FORÇA DO NUCLEÓFILO

Relação entre basicidade e nucleofilicidade

Bases mais fortes são nucleófilos mais fortes quando:



## MESMO ÁTOMO

Compara-se o mesmo átomo nucleofílico.



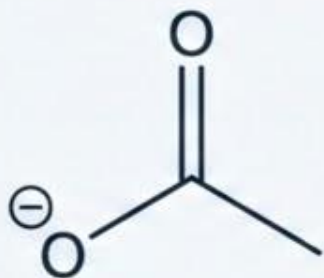
## MESMO PERÍODO

Compara-se átomos do mesmo período da tabela periódica.

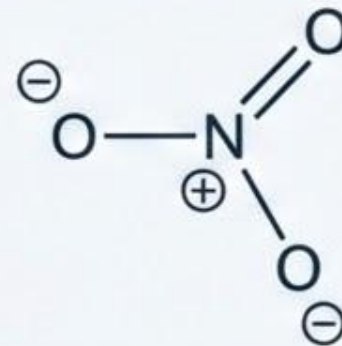
# FORÇA DO NUCLEÓFILO



>



>



pKa = 15,5

pKa = 4,75

pKa = - 1,40

Nucleófilo mais forte

Nucleófilo mais fraco

# FORÇA DO NUCLEÓFILO



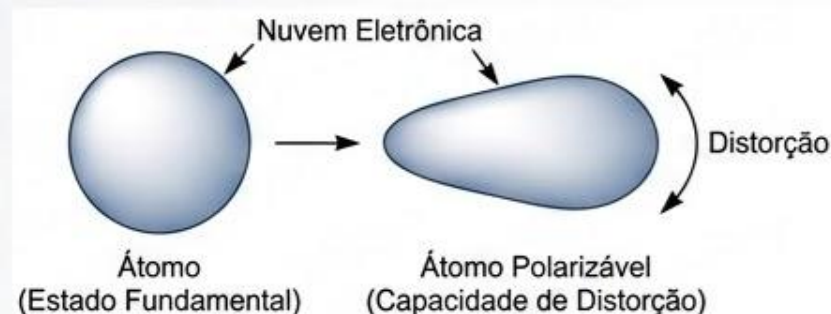
Nucleófilo mais forte

Nucleófilo mais fraco

# FORÇA DO NUCLEÓFILO

Relação entre polarizabilidade e nucleofilicidade

Polarizabilidade— está associada à capacidade de **distorção da nuvem eletrônica** de uma espécie química (átomo, íon ou molécula). Quanto maior o tamanho da nuvem eletrônica (raio atômico, raio covalente ou raio de van der Waal), mais polarizável será a espécie.



# FORÇA DO NUCLEÓFILO

Relação entre polarizabilidade e nucleofilicidade



**Átomos mais polarizáveis**

são mais nucleofílicos



**Átomos de maior raio atômico**

são nucleófilos mais fortes, pois são mais polarizáveis.

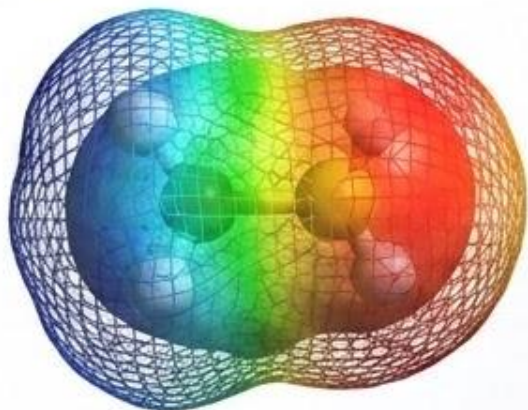


**Tendência Periódica**

A nucleofilicidade aumenta com o aumento do período da tabela periódica.

# FORÇA DO NUCLEÓFILO

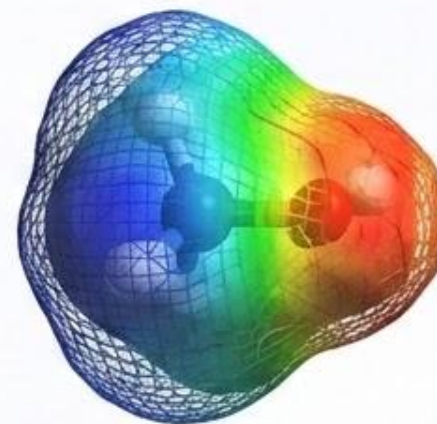
**NUCLEÓFILO FORTE:**  
**CH<sub>3</sub>S<sup>-</sup>** (Metanotiolato)



**pKa = 10**

Alta polarizabilidade do átomo de enxofre.  
Menor basicidade compensada pela alta deslocalização de carga (Nu<sup>-</sup> mais estável)

**NUCLEÓFILO FRACO:**  
**CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>** (Metóxido)



**pKa = 15**

Baixa polarizabilidade do átomo de oxigênio.  
Maior basicidade devido à carga concentrada e menor estabilização (Nu<sup>-</sup> menos estável)

# FORÇA DO NUCLEÓFILO

## Abordagem empírica



### BASICIDADE

Fator determinante quando trata-se do mesmo átomo nucleofílico ou átomos do mesmo período da tabela periódica.



### POLARIZABILIDADE

Fator determinante quando se compara átomos do mesmo grupo da tabela periódica.

**RESUMO: Polarizabilidade > basicidade**

# FORÇA DO NUCLEÓFILO

## Método de Swain e Scott

### $f_x$ EQUAÇÃO DE DEFINIÇÃO

$$n_{\text{CH}_3\text{I}} = \text{Log} \left( \frac{K_{\text{nu}}}{K_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right) \text{ em metanol, } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$




### REAÇÕES DE REFERÊNCIA



# FORÇA DO NUCLEÓFILO

## Método de Swain e Scott

Nucleophile		$n_{\text{CH}_3\text{I}}$	Conjugate acid $\text{pK}_a$
$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	0.0	-1.7
$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$	1.5	-1.3
$\text{F}^-$	$\text{F}^-$	2.7	3.45
$\text{CH}_3\text{CO}_2$	$\text{Cl}^-$	4.4	-5.7
	$\text{NH}_3$	5.5	9.25
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	5.8	9.89
	$\text{CH}_3\text{O}^-$	6.3	15.7
	$\text{HO}^-$	6.5	15.7
	$\text{NH}_2\text{OH}$	6.6	5.8
	$\text{CN}^-$	6.7	9.3
	$\text{I}^-$	7.4	-10.7
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$	9.9	6.5

# FATORES QUE INFLUENCIAM A VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE SN



Estrutura do substrato



Força do nucleófilo



**Estabilidade do GA**



Solvente

# Estabilidade do grupo abandonador

- Interfere na velocidade das reações de SN2 e SN1

$\text{OH}^{\ominus}$  Bases fracas são bons GA

 Moléculas neutras são bons GA

  Quanto mais **estável** o **GA**, mais rápida será a reação.

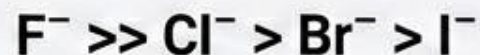
# Visão Geral: Estabilidade e Estruturas do Grupo Abandonador



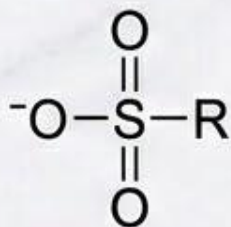
- Entre os halogênios, o íon iodeto é o melhor grupo abandonador e o flúor é o pior:



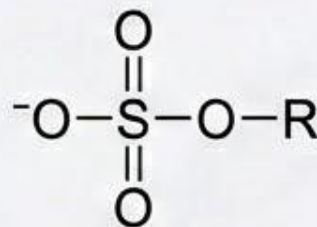
A ordem é a oposta da basicidade:



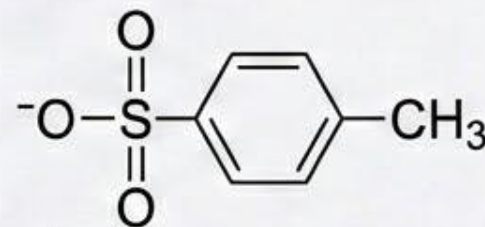
Outras bases fracas que são bons grupos abandonadores, que estudaremos mais tarde, são os íons alcanossulfonatos, os íons sulfatos de alquila e o íon *p*-toluenossulfonato:



Um íon alcanossulfonato



Um íon sulfato de alquila



Íon *p*-toluenossulfonato

# Influência da Basicidade do Grupo Abandonador na Reatividade

## 1. Grupo Abandonador Ruim (Base Forte): $\text{OH}^-$



**X** A reação **não ocorre**

**≡** O íon hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) é fortemente básico.

## 2. Grupo Abandonador Bom (Base Fraca): $\text{H}_2\text{O}$



**✓** A reação **ocorre**

**≡** A água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) é uma base fraca.

## 3. Outros Grupos Não Abandonadores



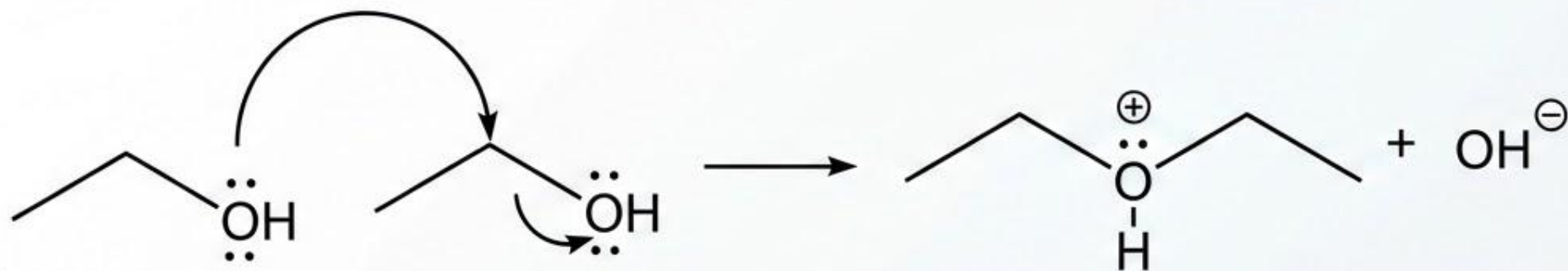
Saída de Íon Hidreto ( $\text{H:}^-$ )



Saída de Íon Metileto ( $\text{CH}_3\text{:}^-$ )

**X** Estes não são bons grupos abandonadores:  $\text{H}^-$  e  $\text{CH}_3^-$  são bases extremamente fortes.

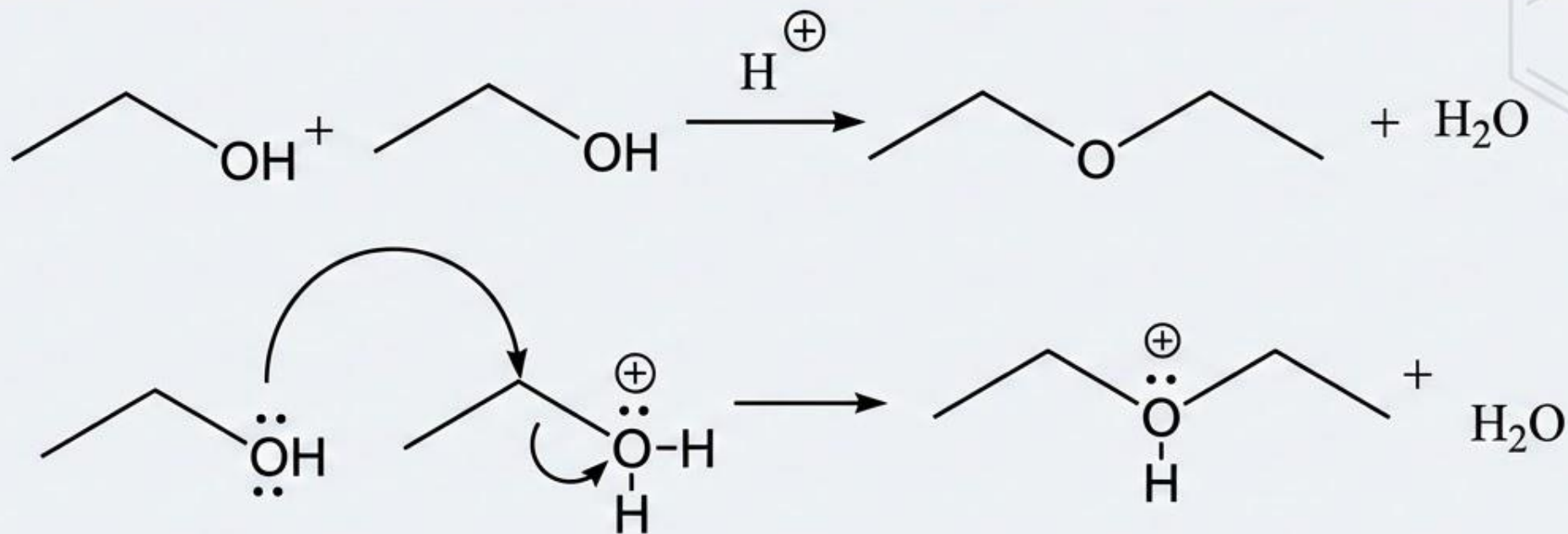
# Estabilidade do grupo abandonador



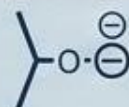
Etapa lenta é desfavorável energeticamente

**Não ocorre**

# Estabilidade do grupo abandonador

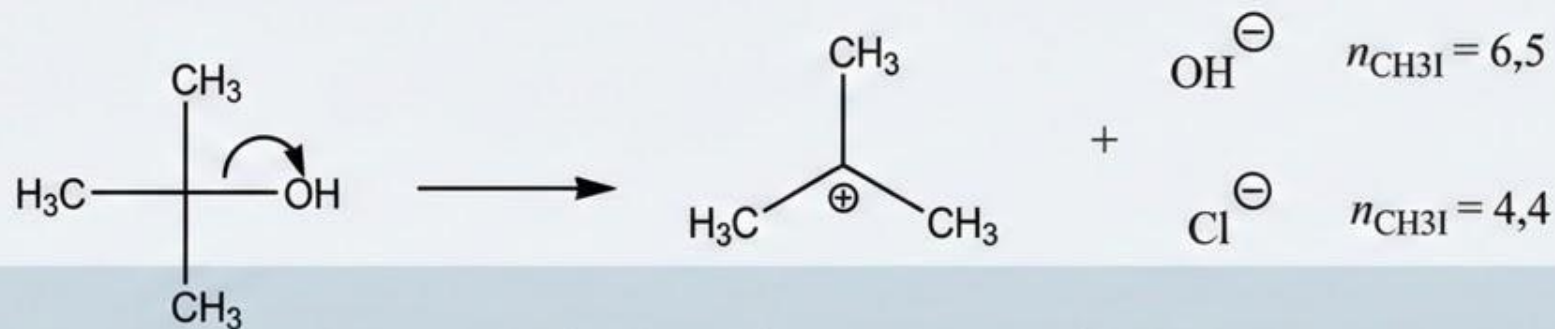


Etapa lenta é favorável energeticamente



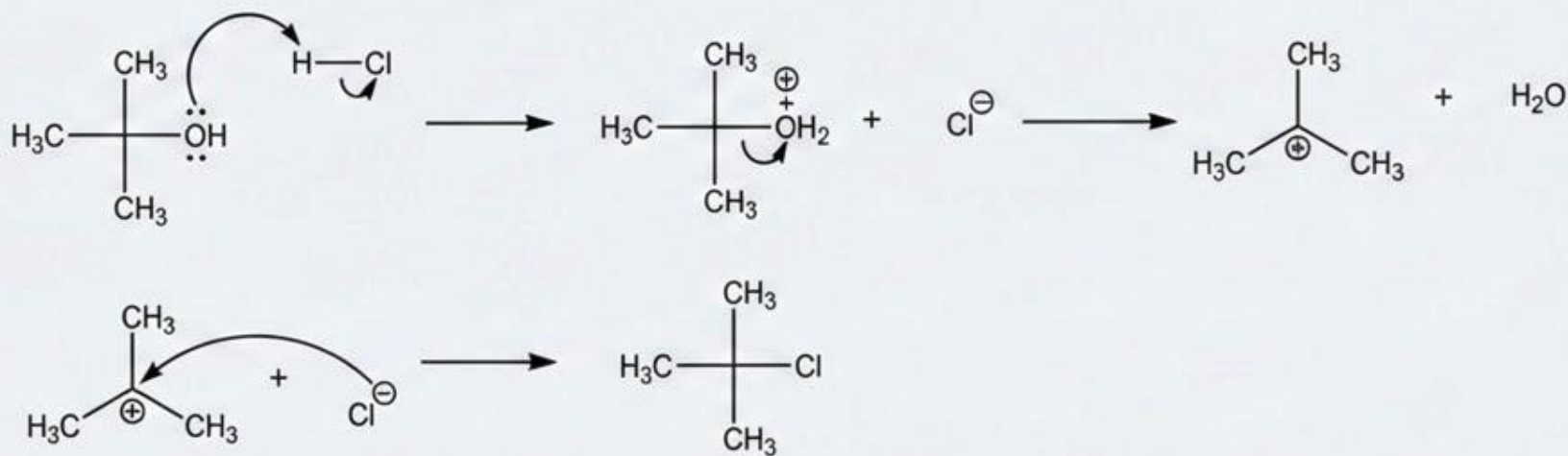
O GA é uma base **fraca** e uma molécula **neutra**

# Estabilidade do grupo abandonador



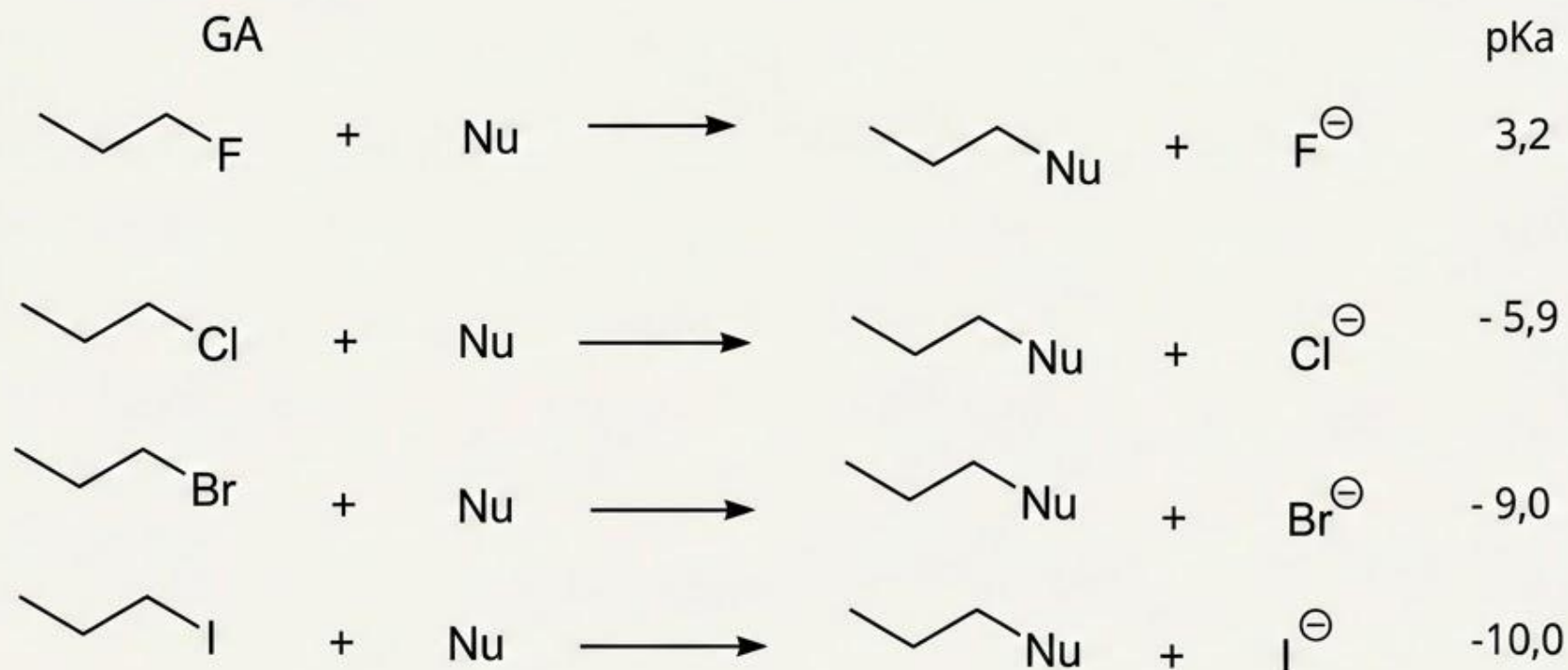
Etapa lenta é desfavorável energeticamente  
Não ocorre

# Estabilidade do grupo abandonador



Etapa lenta **favorável** energeticamente

# ESTABILIDADE DO GRUPO ABANDONADOR (GA) E REATIVIDADE



**i** DEFINIÇÃO DE GA:  
Espécie que leva o par de elétrons na  
Não ocorre clivagem heterolítica.

Velocidade

- Bons GAs (ex: Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) são bases fracas e estáveis.
- Maus GAs (ex: F<sup>-</sup>) são bases fortes e instáveis.

Cl, Br e I são bons GAs



# FATORES DE INFLUENCIAM A VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE SN

## Estrutura do Substrato



Estrutura do substrato.

## Força do Nucleófilo



Força do nucleófilo.

## Estabilidade do GA



Estabilidade do GA.

## Solvente

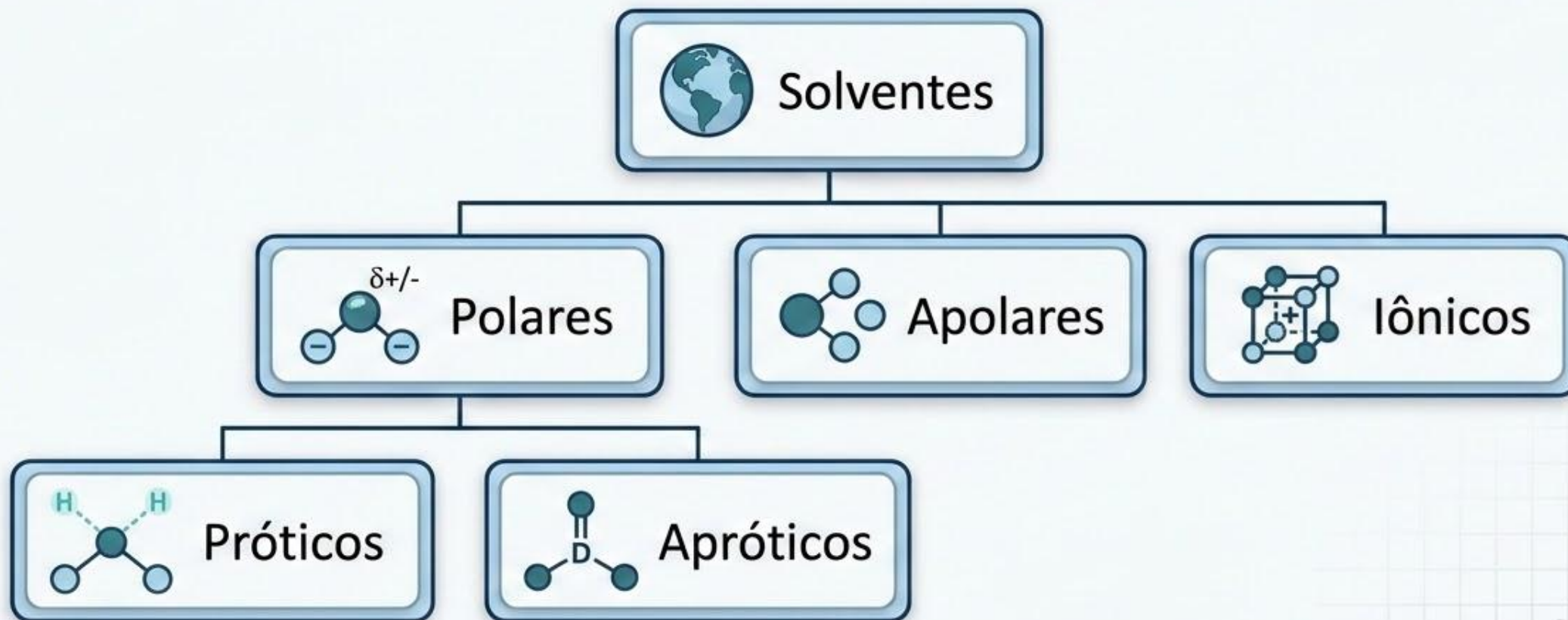


Solvente



# FATORES DE INFLUENCIAM A VELOCIDADE A REAÇÕES DE SN

## Efeito do Solvente - Classificação (SN)





# EFEITO DO SOLVENTE - SN



Apolares

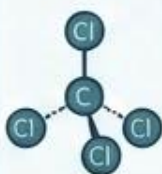


Insolúveis  
em água



**Hidrocarbonetos**

- Hexano, ciclo-hexano,
- Benzeno, tolueno



**Halogenados**

- Diclorometano,  
clorofórmio,  
tetracloroeto de carbono



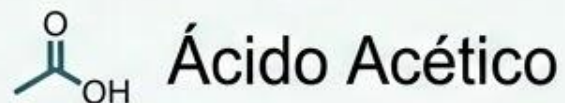
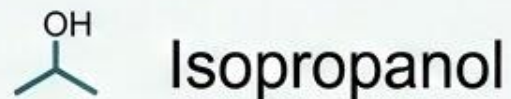
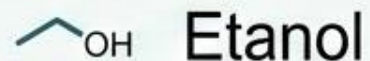
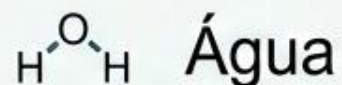
**Éteres/Álcoois**

- Octanol, éter  
dietílico

# EFEITO DO SOLVENTE - SN

## PRÓTICOS

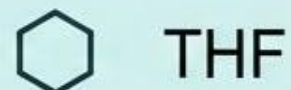
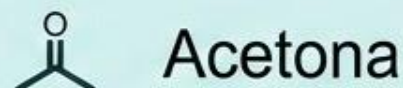
Capacidade de doar prótons  
Estabilizam cátions e ânions  
por solvatação



FAVORÁVEIS PARA SN1

## APRÓTICOS

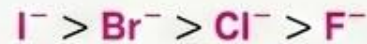
Não formam pontes de hidrogênio  
Solvatam menos ânions,  
aumentando a nucleofilicidade



FAVORÁVEIS PARA SN2

# FORÇA DO NUCLEÓFILO

- Em geral, a tendência de *nucleofilicidade* entre os ânions haleto em um solvente prótico é como se segue:

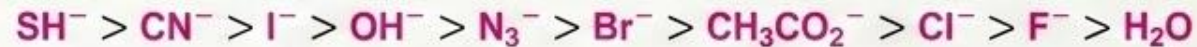


Nucleofilicidade dos haletos em solventes próticos



Nucleofilicidade dos haletos em solventes apróticos

As nucleofilicidades relativas de alguns nucleófilos comuns em solventes próticos são como se segue:

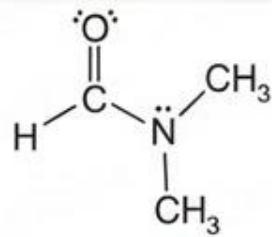


Nucleofilicidade relativa em solventes próticos

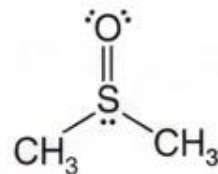
## Solventes Apróticos Polares

- Solventes apróticos** não têm um átomo de hidrogênio que está ligado a um átomo de um elemento eletronegativo e, portanto, não dificultam os nucleófilos através das ligações de hidrogênio.

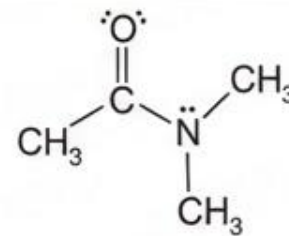
Alguns **solventes apróticos polares** têm sido largamente utilizados pelos químicos *porque eles são especialmente úteis nas reações  $S_N2$* . Vários exemplos são vistos a seguir:



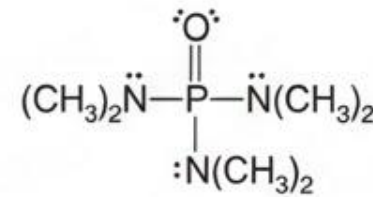
DMF  
(*N,N*-dimetilformamida)



DMSO  
(dimetilssulfóxido)



DMA  
(dimetilacetamida)



HMPA  
(hexametilfosforamida)

# EFEITO DO SOLVENTE - SN

## EFEITO DO SOLVENTE - SN

### Dissolução

---

**Dissolução** – Processo em que um soluto se dispersa em um solvente formando uma solução

### Solvatação

---

**Solvatação** – Estudo das forças intermoleculares pelas quais a molécula de solvente interage com a molécula do soluto

# EFEITO DO SOLVENTE - SN

## Forças Intermoleculares



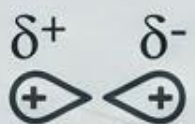
Forças de dispersão de London ou Dipolo induzido

Solventes Apolares



Ligação de hidrogênio


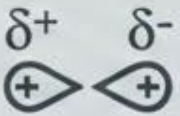
Solventes Próticos



Interação Dipolo-Dipolo, Dipolo permanente ou íon-dipolo

Solventes Apróticos

# EFEITO DO SOLVENTE - SN

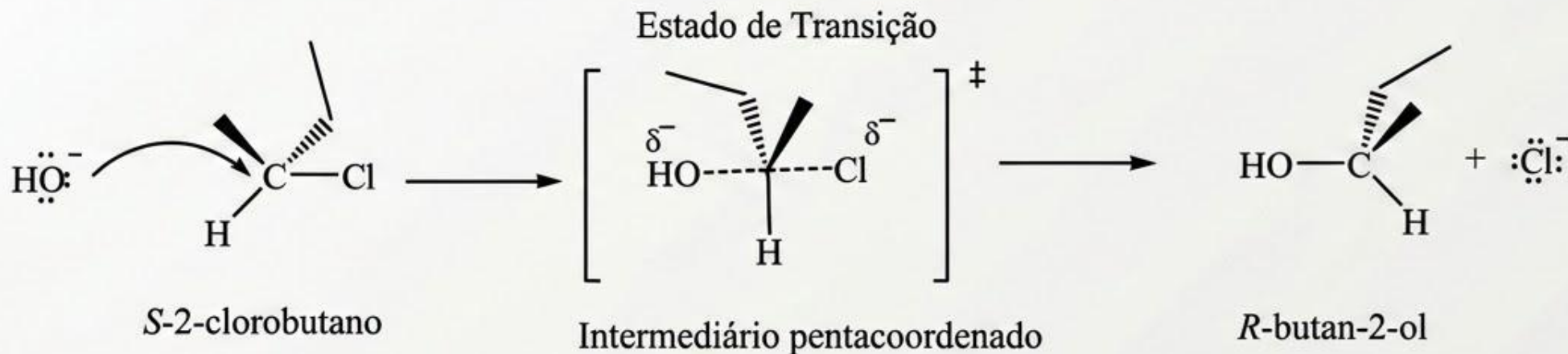
<b>SN<sub>2</sub></b>	<b>Solvatação do Nucleófilo</b>	<b>SN<sub>1</sub></b>	<b>Separação de Cargas</b>
	Capacidade de solvatação do nucleófilo (especialmente se for um nucleófilo carregado).		Capacidade de separação de cargas (Constante dielétrica do solvente, $\epsilon$ ).

Solventes apolares não são adequados para reações de SN

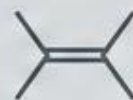
# EFEITO DO SOLVENTE - SN2



SN<sub>2</sub> = Capacidade de solvatação do nucleófilo



Solventes próticos solvatam por ligações de hidrogênio.



Ligações de hidrogênio são mais fortes que interações íon - dipolo permanente.



Solventes apróticos solvatam por interações íon - dipolo permanente.



Os nucleófilos estão menos solvatados em solventes próticos do que em solventes apróticos.

# EFEITO DO SOLVENTE - SN2



$SN_2$  = Capacidade de solvatação do nucleófilo



- Solventes próticos solvatam por ligações de hidrogênio
- Solventes apróticos solvatam por interações íon – dipolo permanente



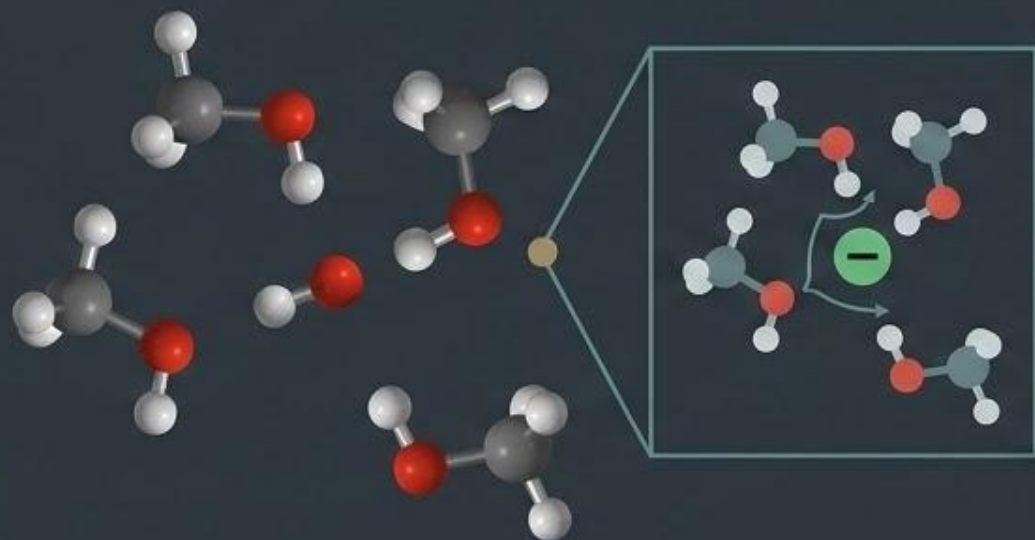
Os nucleófilos estão menos solvatados em solventes próticos do que em solventes apróticos



Ligações de hidrogênio são mais fortes que interações íon – dipolo permanente

# EFEITO DO SOLVENTE – SN2

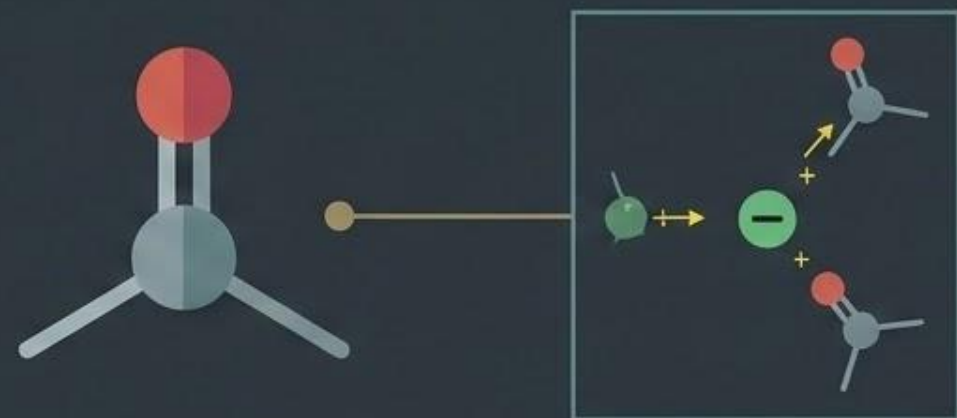
## SOLVENTE PRÓTICO



Exemplo: Metanol

- Solvatação Forte por Pontes de Hidrogênio
- Blindagem do Nucleófilo
- Diminui a velocidade da reação SN2

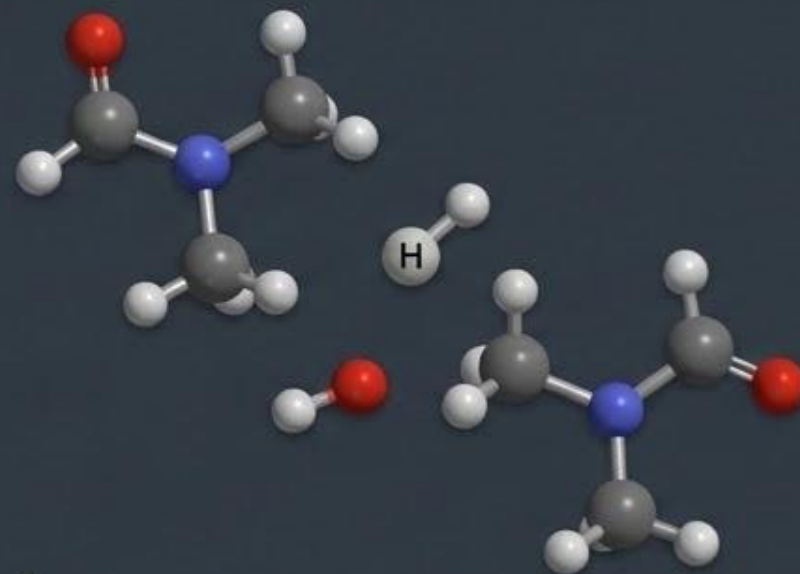
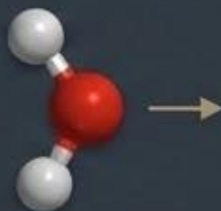
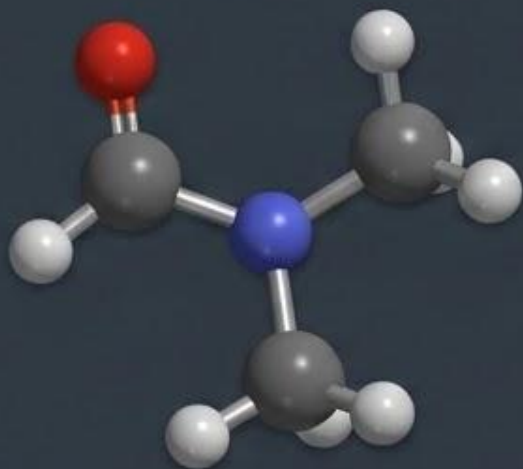
## SOLVENTE APRÓTICO POLAR



Exemplo: Acetona

- Solvatação Fraca (Íon-Dipolo)
- Nucleófilo Livre e Reativo
- Aumenta a velocidade da reação SN2

# EFEITO DO SOLVENTE – SN2



ESTADO INICIAL: DMF  
(SOLVENTE APRÓTICO)

- Solvatação fraca de Cátions e Ânions
- Mantém o Nucleófilo Reativo



ATAQUE DA ÁGUA  
(NUCLEÓFILO)

- Ataque nucleofílico simultâneo



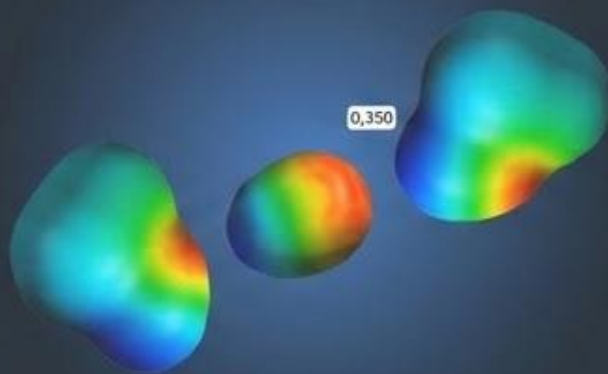
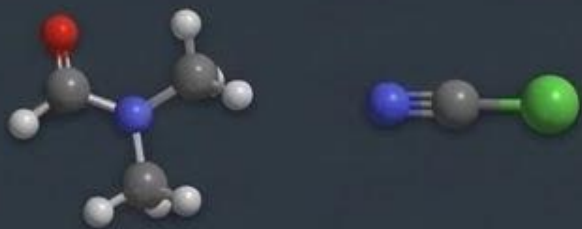
RESULTADO DA REAÇÃO

- Formação do produto protonado (como mostrado)

# EFEITO DO SOLVENTE – SN2

REAGENTE:  $\text{Nu}^- + \text{R-X}$   
(EX.  $\text{CN}^-$  e  $\text{CH}_3\text{Cl}$ )

- Solvatação Seletiva de Cátions e Ânions
- Ativação Nucleofílica Elevada
- Mantém o Nucleófilo Reativo



POTENCIAL  
ELETROSTÁTICO

CINÉTICA E  
MECANISMO SN2

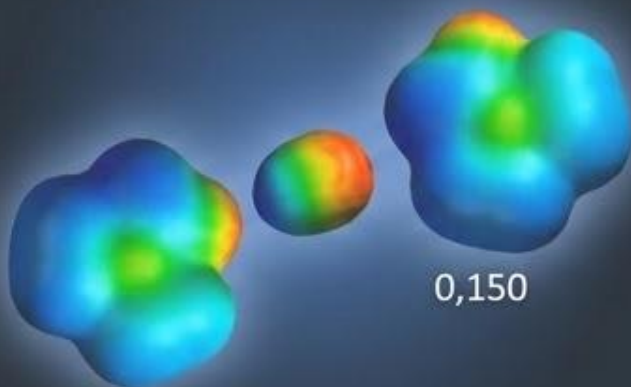
- Reação de Segunda Ordem:  
 $v = k[\text{RX}][\text{Nu}^-]$
- Estado de Transição Único (Síncrono)
- Inversão da Configuração Estereoquímica



# EFEITO DO SOLVENTE – SN2

## SOLVATAÇÃO SELETIVA

- ESTABILIZAÇÃO DE REAGENTES/TRANSIÇÃO
- Ativação Nucleofílica Elevada
- Mantém o Nucleófilo Reativo



POTENCIAL ELETROSTÁTICO

## CINÉTICA ACELERADA

$$V = k[RX][Nu^-]$$

- Reação de Segunda Ordem:  
 $v = k[RX][Nu^-]$
- Estado de Transição Único (Síncrono)
- Inversão da Configuração Estereoquímica

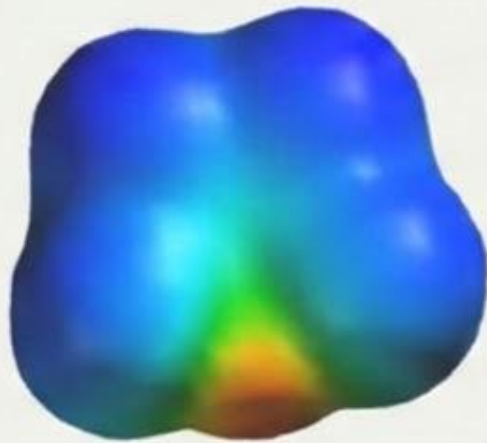


# EFEITO DO SOLVENTE - S<sub>N</sub>2

TETRAHIDROFURANO (THF)



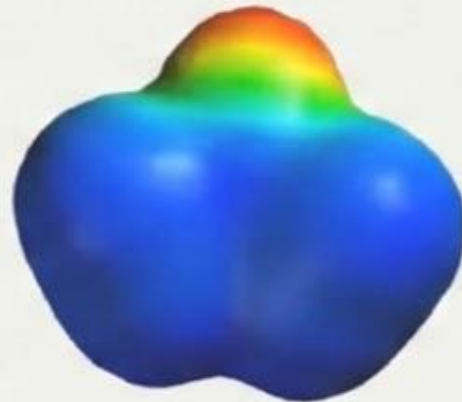
Dipolo: 1,92  $\mu$



ACETONA



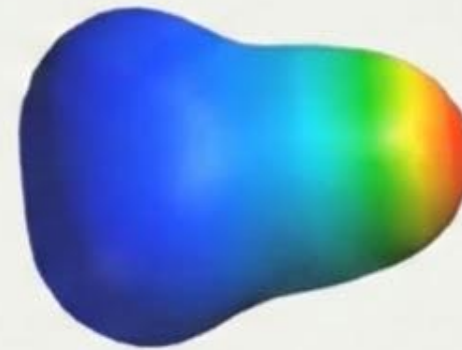
Dipolo: 2,67  $\mu$



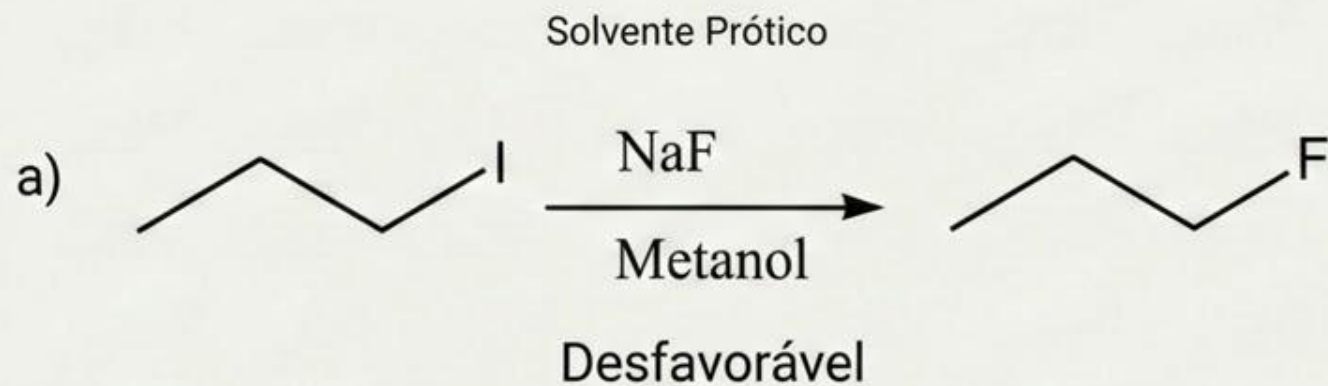
ACETONITRILA



Dipolo: 3,21  $\mu$

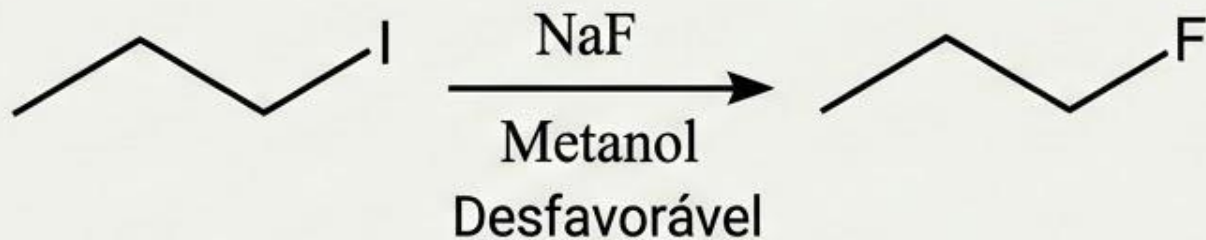


# EFEITO DO SOLVENTE - S<sub>N</sub>2

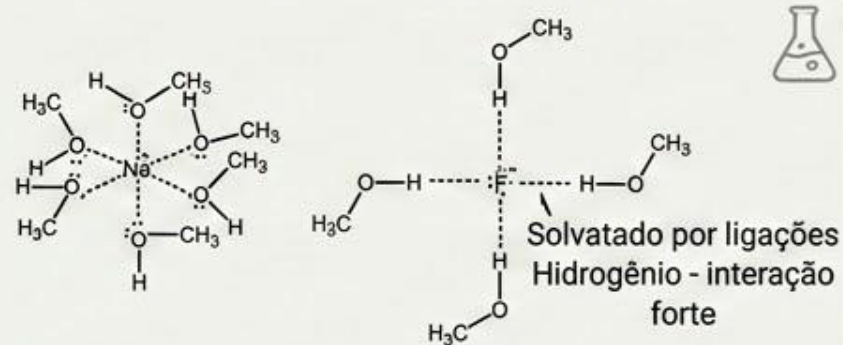


# EFEITO DO SOLVENTE - S<sub>N</sub>2

## A. Solvente Prótico: Metanol



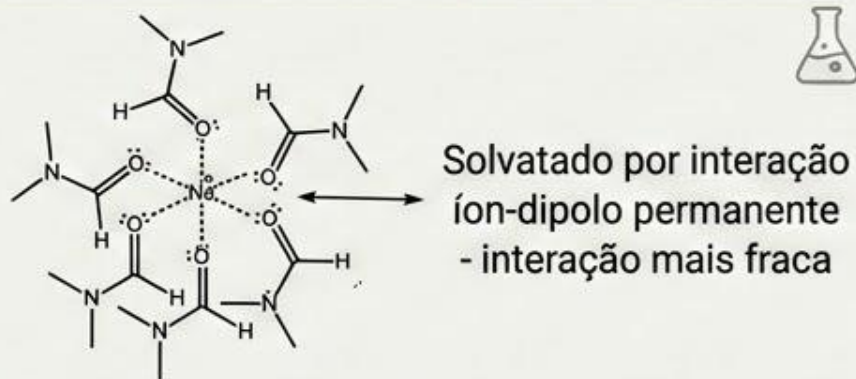
Nucleofilicidade é determinada pela polarizabilidade.



## B. Solvente Aprótico Polar (DMF)



Nucleofilicidade é determinada pela basicidade.





# EFEITO DO SOLVENTE – S<sub>N</sub>2

## A. Solventes Próticos



Em solventes próticos – polarizabilidade determina a nucleofilicidade.



## B. Solventes Apróticos



Em solventes apróticos – basicidade determina a nucleofilicidade.





# EFEITO DO SOLVENTE – S<sub>N</sub>2



- Em solventes próticos – valores obtidos em metanol – solvente prótico



nCH<sub>3</sub>I = 7,4

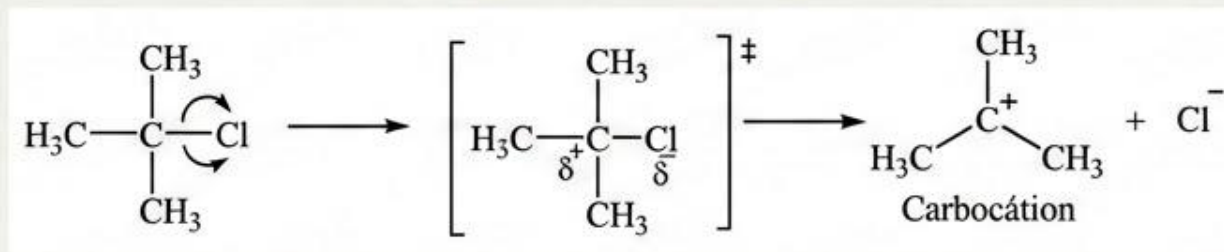
5,8

4,4

2,7

# EFEITO DO SOLVENTE – S<sub>N</sub>1

-  SN<sub>1</sub> = Capacidade de separar ou isolar cargas elétricas



Constante dielétrica  $\epsilon$

# EFEITO DO SOLVENTE - S<sub>N</sub>1



SN<sub>1</sub> = Capacidade de separar ou isolar cargas elétricas



Água

$$\epsilon = 80$$



Metanol

$$\epsilon = 33$$



Etanol

$$\epsilon = 24$$



Ácido acético

$$\epsilon = 6$$

# EFEITO DO SOLVENTE – S<sub>N</sub>



## Reações SN<sub>2</sub>

- Favorecidas em solventes polares apróticos.



## Reações SN<sub>1</sub>

- Favorecidas em solventes polares próticos,
- Especialmente em misturas hidroalcoólicas.



## Consideração Geral

- Solventes apolares não são adequados para reações de S<sub>N</sub>.

# SN1 vs SN2: Condições Favoráveis



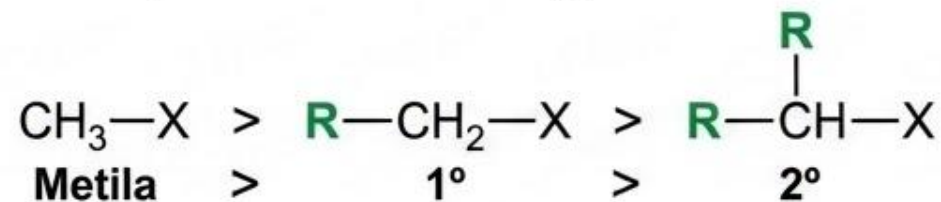
## Condições S<sub>N</sub>1

1. Substrato que forma carbocátion estável (ex: terciário);
2. Nucleófilo fraco (molécula neutra);
3. Solvente prótico polar.



## Condições S<sub>N</sub>2

1. Substrato com grupo abandonador livre (Metila > 1° > 2°);



2. Nucleófilo forte;
3. Alta concentração de Nu;
4. Solvente aprótico polar.

**TABELA 6.6****Fatores que Favorecem Reações  $S_N1$  versus  $S_N2$** 

Fator	$S_N1$	$S_N2$
Substrato	3° (requer a formação de um carbocátion relativamente estável)	Metila > 1° > 2° (requer um substrato desimpedido)
Nucleófilo	Base de Lewis fraca, molécula neutra, o nucleófilo pode ser o solvente (solvólise)	Base de Lewis forte, a velocidade aumenta pela alta concentração do nucleófilo
Solvente	Prótico polar (por exemplo, álcoois, água)	Aprótico polar (por exemplo, DMF, DMSO)
Grupo abandonador	$I > Br > Cl > F$ tanto para $S_N1$ quanto para $S_N2$ (quanto mais fraca for a base após a saída do grupo, melhor é o grupo abandonador)	

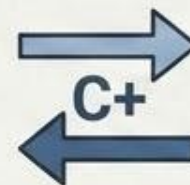
# TÓPICOS ESPECIAIS

Formação de produtos não esperados



## Participação do grupo vizinho

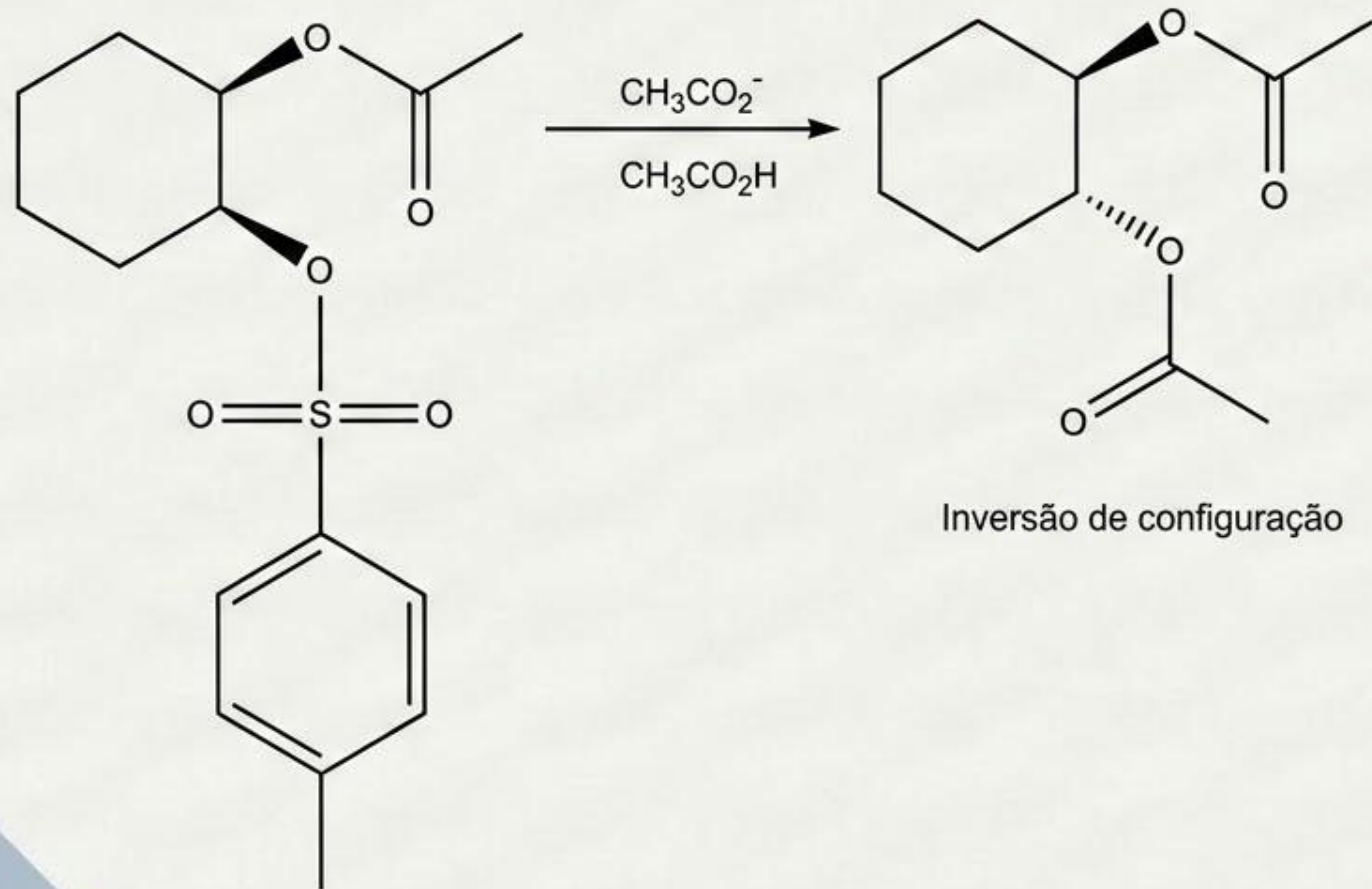
Efeito Estereoquímico e Cinético



## Rearranjo carbocatiônico

Migração de Grupos Alquila ou Hidreto

# PARTICIPAÇÃO DO GRUPO VIZINHO



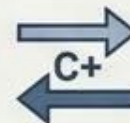
## Pontos Chave



**Intermediário de Íon Cíclico:**  
Formação de um intermediário pentacoordenado cíclico através do ataque intra-molecular.

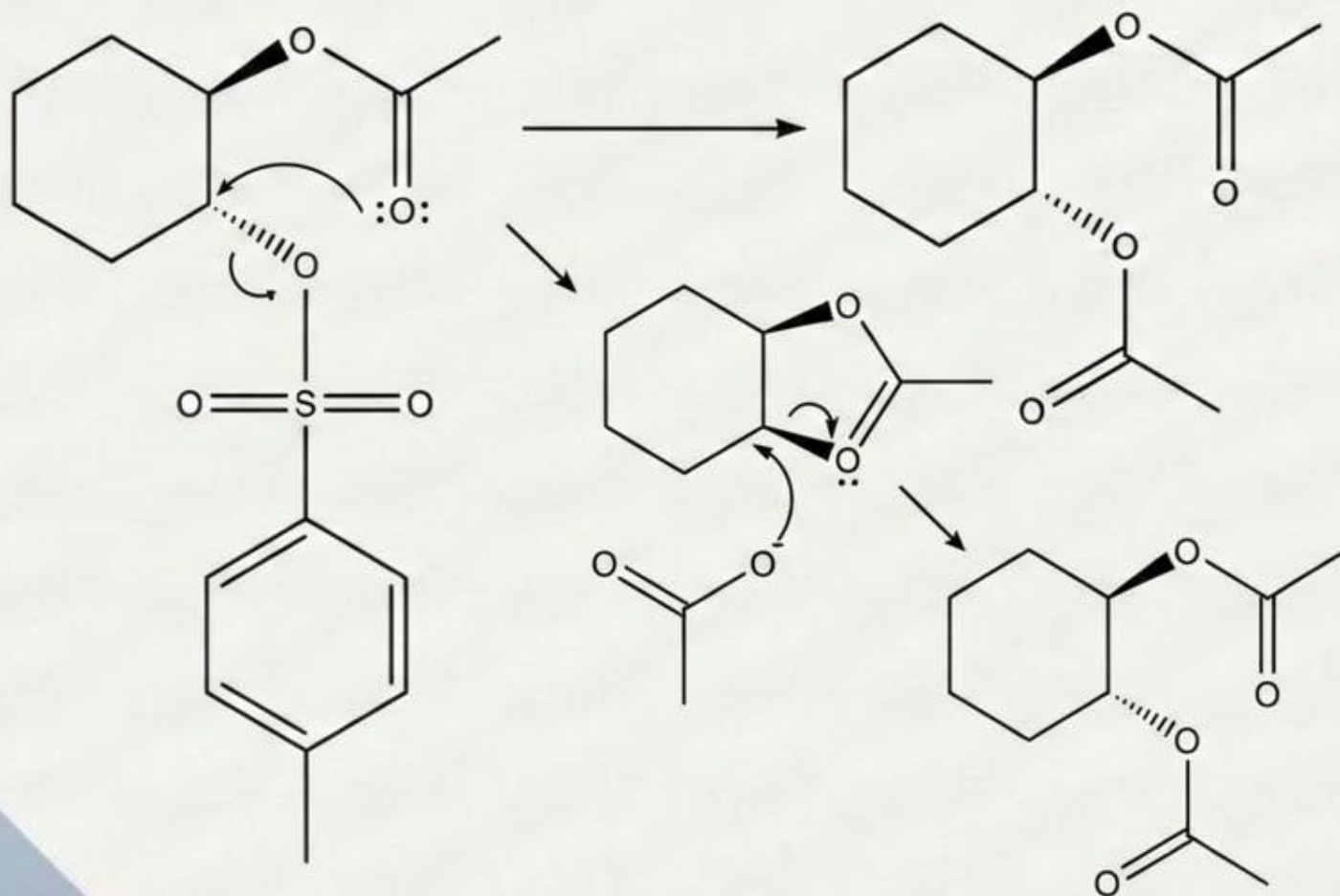


**Ataque Nucleofílico:**  
O nucleófilo exógeno (acetato) ataca o intermediário cíclico.



**Estereoquímica:**  
Dupla inversão S<sub>N</sub>2 resulta em uma inversão total da configuração relativa dos centros quirais.

# PARTICIPAÇÃO DO GRUPO VIZINHO

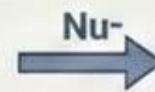


## RESUMO DO MECANISMO



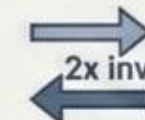
### 1. Ataque Intramolecular:

O grupo vizinho (acetato) ataca o carbono quiral para formar um cônico cíclico e expulsar o grupo de saída (tosilato).



### 2. Ataque Nucleofílico

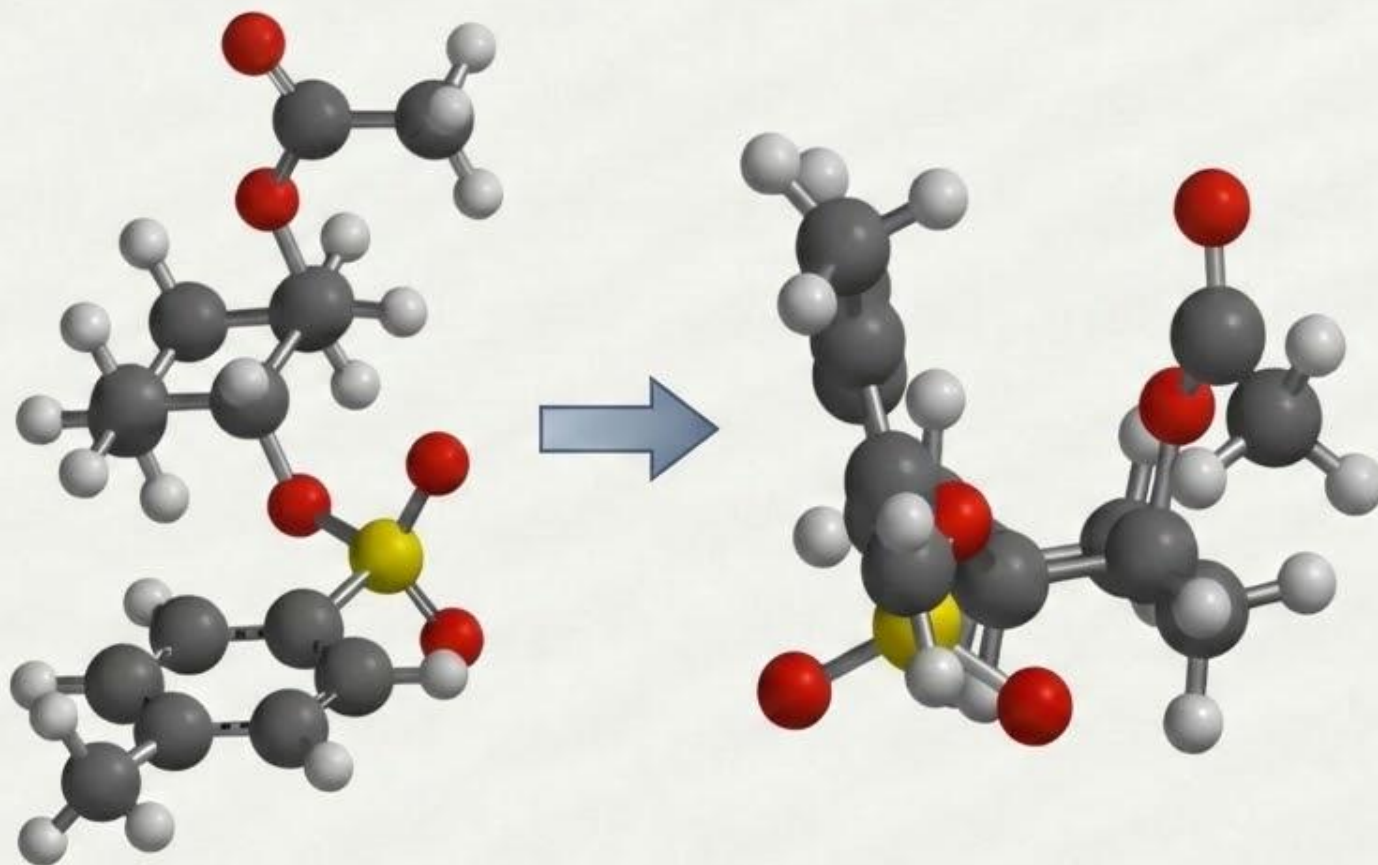
**(Inversão):** O nucleófilo exógeno (acetato) ataca o intermediário cíclico, quebrando o anel.



### 3. Resultado Stereoquímico:

Dupla inversão resulta na retenção total da configuração relativa dos centros quirais.

# PARTICIPAÇÃO DO GRUPO VIZINHO



Modelo 3D | Reagente Inicial (Tos/Ac)

Modelo 3D | Intermediário Cíclico (Ionínio)

## RESUMO DOS MODELOS TRIDIMENSIONAIS



**Visualização Tridimensional (3D):** Os modelos representam a conformação tridimensional exata dos reagentes e intermediários na participação do grupo vizinho (acetato).

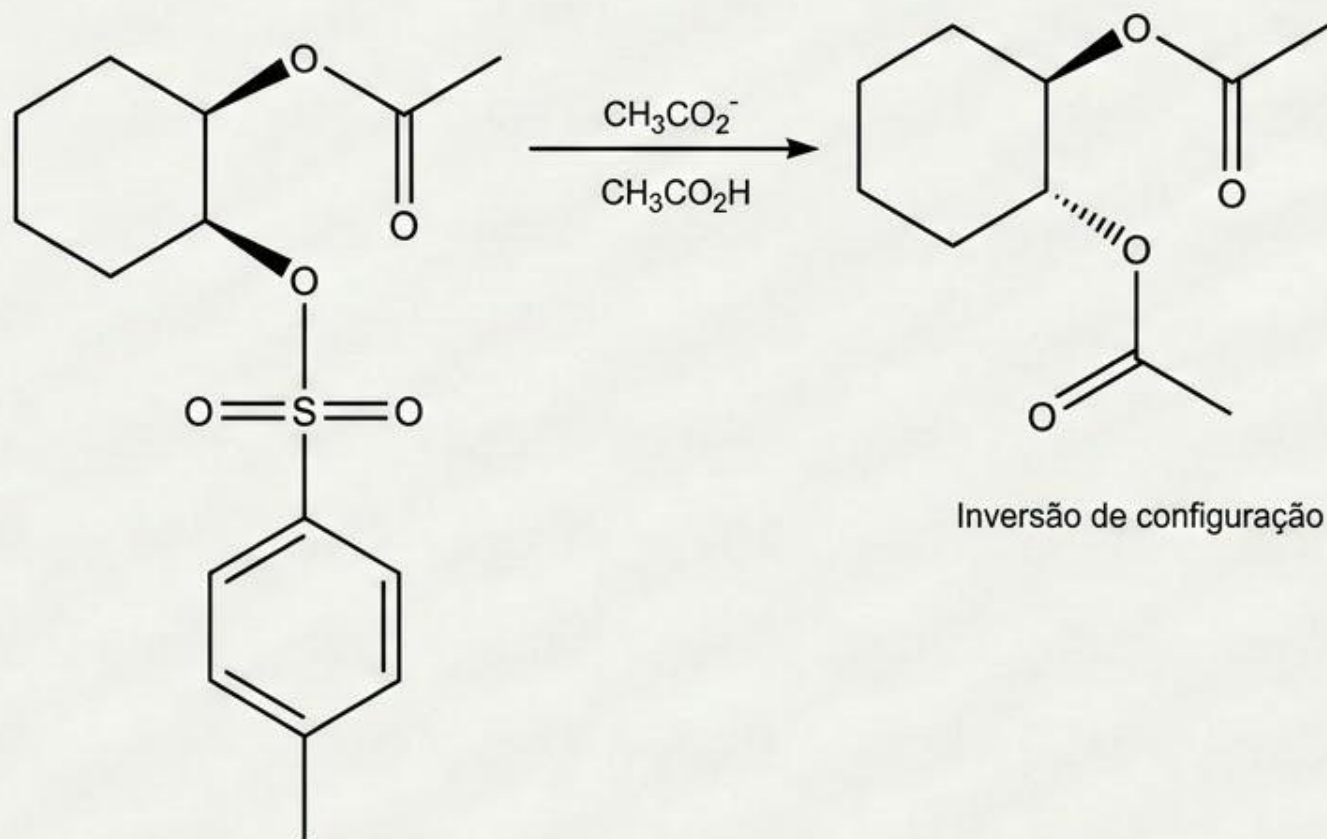


**Detalhe da Geometria:** A representação 3D facilita a compreensão da orientação espacial e o mecanismo de ataque intramolecular.



**Estereoquímica Detalhada:** Fundamental para analisar a dupla inversão e a retenção de configuração relativa.

# PARTICIPAÇÃO DO GRUPO VIZINHO

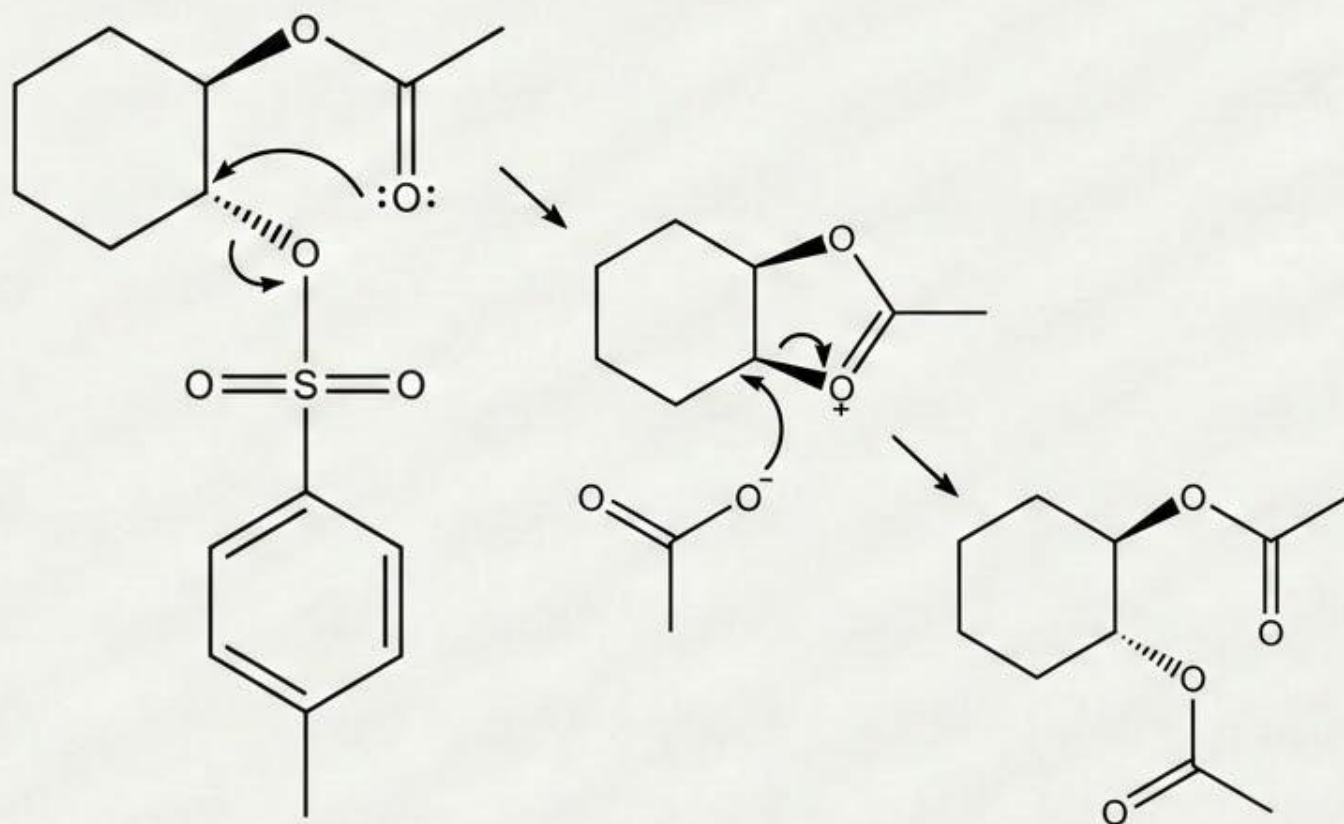


## CONTEXTO EDUCACIONAL

- 1
**1. Mecanismo de NGP:** A participação intramolecular do grupo acetato auxilia na saída do acetato auxilia na saída do grupo abandonador (tosilato).
- 2
**2. Intermediário Cíclico:** A reação passa por um intermediário acetoxônio cíclico plano (implícito nesta representação simplificada).
- 3
**3. Resultado Estereoquímico:** O ataque final do nucleófilo (acetato) leva à inversão de configuração em relação ao tosilato inicial, conforme mostrado.

# PARTICIPAÇÃO DO GRUPO VIZINHO

## RELAÇÃO COM MECANISMO E ESTEREOQUÍMICA



## CONTEXTO EDUCACIONAL

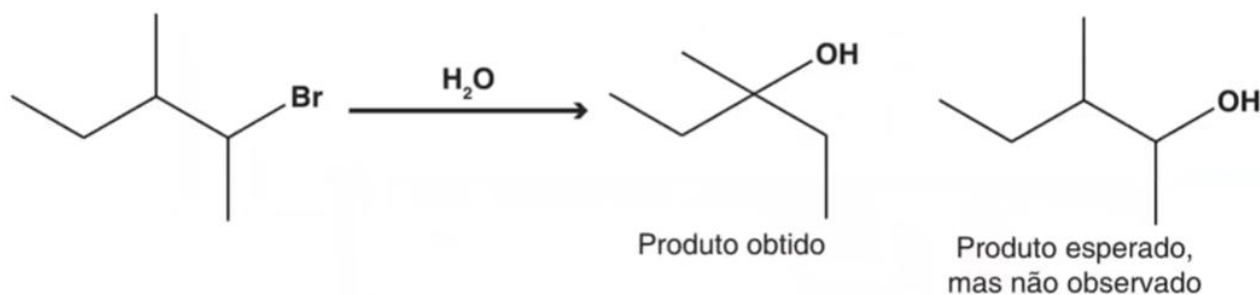
- 1. Participação Intramolecular:** O grupo carbonila adjacente (C=O) age como um nucleófilo interno, assistindo a saída do grupo abandonador (tosilato).
- 2. Formação do Intermediário:** O ataque intramolecular gera um intermediário catônico acíclico (íon oxônio), que é estabilizado por ressonância.
- 3. Inversão Estereoquímica:** O ataque final do nucleófilo (acetato) ocorre por trás do intermediário, levando à inversão de configuração observada no produto final.

# REARRANJO CARBOCATIÔNICO na Substituição Nucleofílica

## Evidência Experimental

A hidrólise do brometo de alquila secundário resulta em um produto inesperado devido à migração de hidreto para formar um carbocátion terciário mais estável.

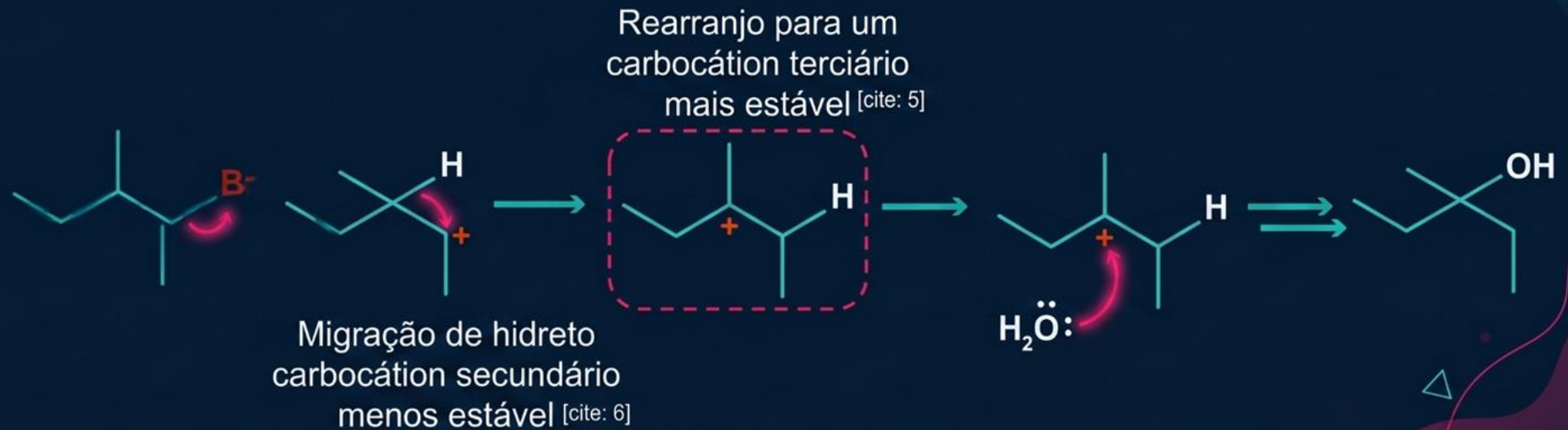
### REARRANJO CARBOCATIÔNICO



## Análise do Processo

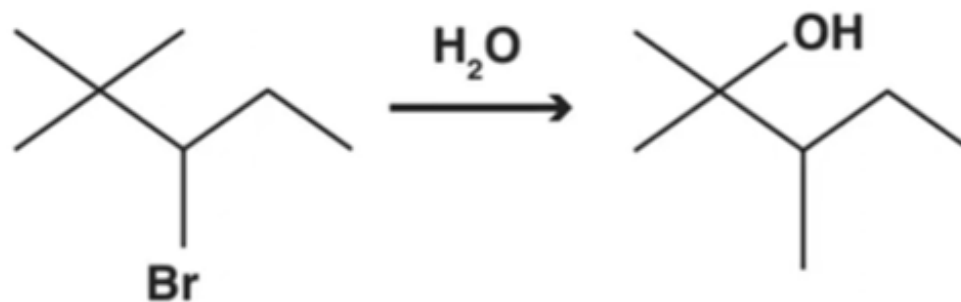
- 1 Formação do Carbocátion:** Saída do grupo abandonador ( $Br^-$ ) gera um carbocátion secundário inicial.
- 2 Rearranjo:** Migração de hidreto ( $H^-$ ) adjacente converte o cátion  $2^\circ$  em um cátion  $3^\circ$  (mais estável).
- 3 Ataque Nucleofílico:** A água ataca o centro terciário, resultando no produto observado.

# REARRANJO CARBOCATIONICO [cite: 4]

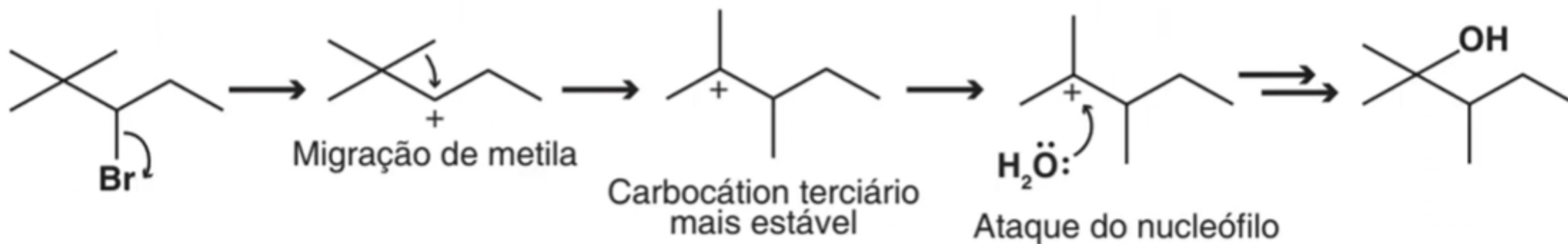


# REARRANJO CARBOCATIONICO

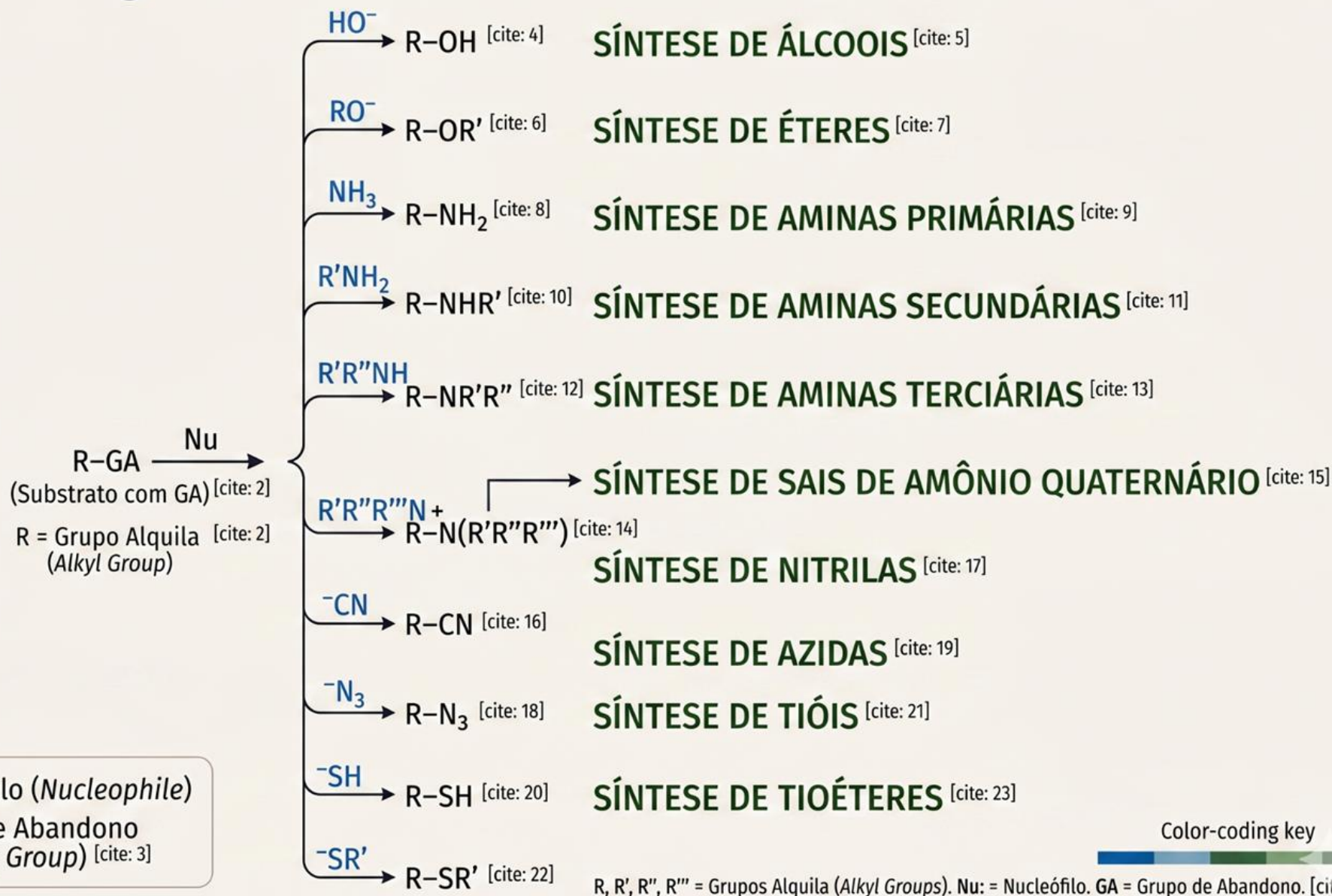
Reação:



Mecanismo:



# APLICAÇÕES EM SÍNTESE ORGÂNICA [cite: 1]



**Nu:** = Nucleófilo (Nucleophile)  
**GA** = Grupo de Abandono (Leaving Group) [cite: 3]

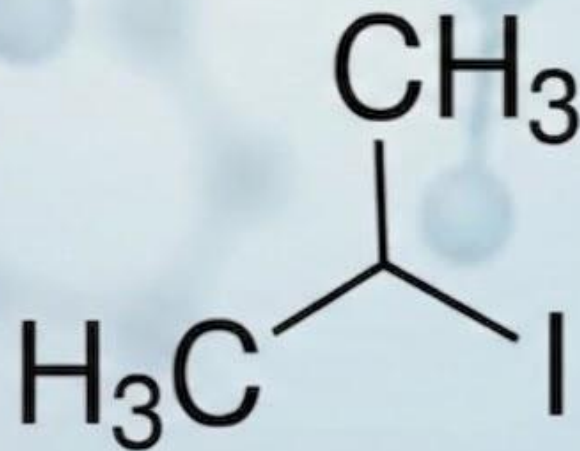
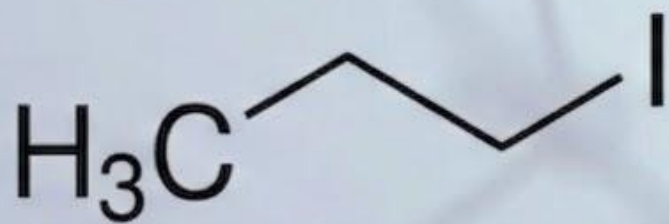
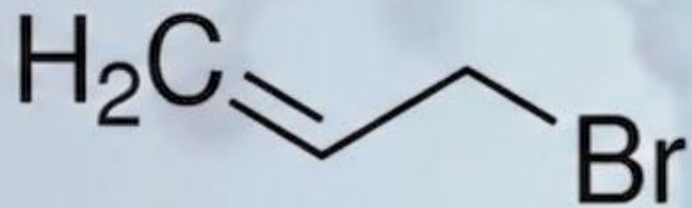
Color-coding key



# APLICAÇÕES EM SÍNTESE ORGÂNICA

- Haletos de alquila (Cl, Br e I)
- Álcoois (Convertidos em haletos de alquila ou ter a OH ativada)

# HALETOS DE ALQUILA

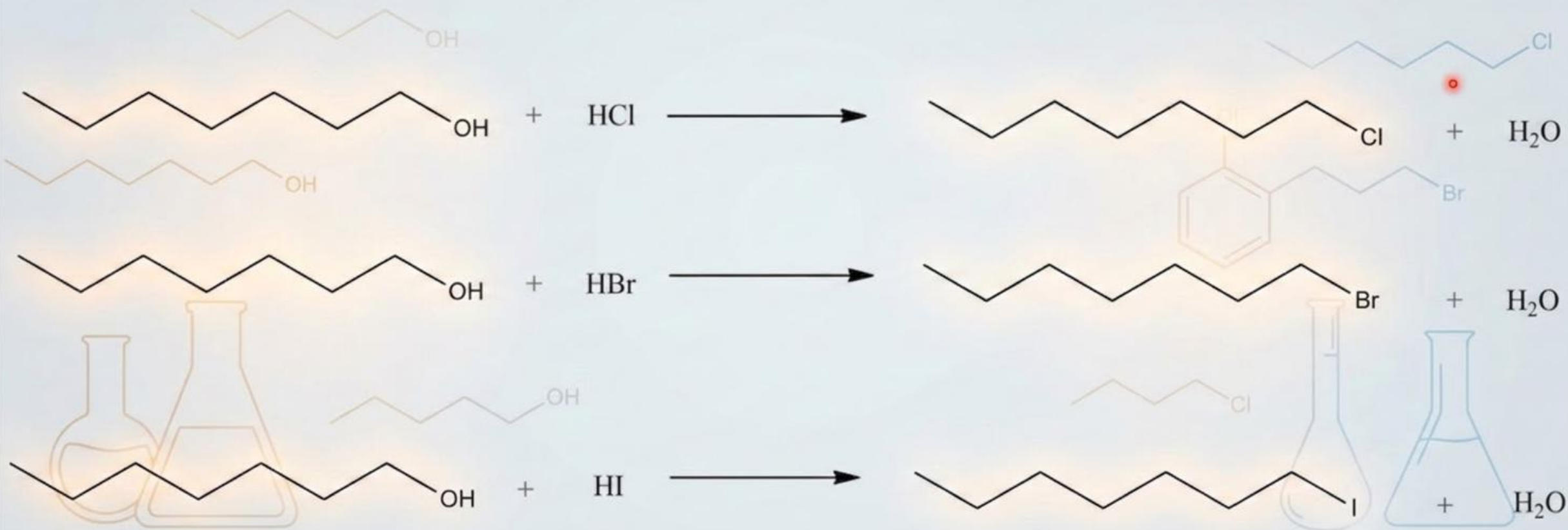


# HALETOS DE ALQUILA A PARTIR DE ÁLCOOIS

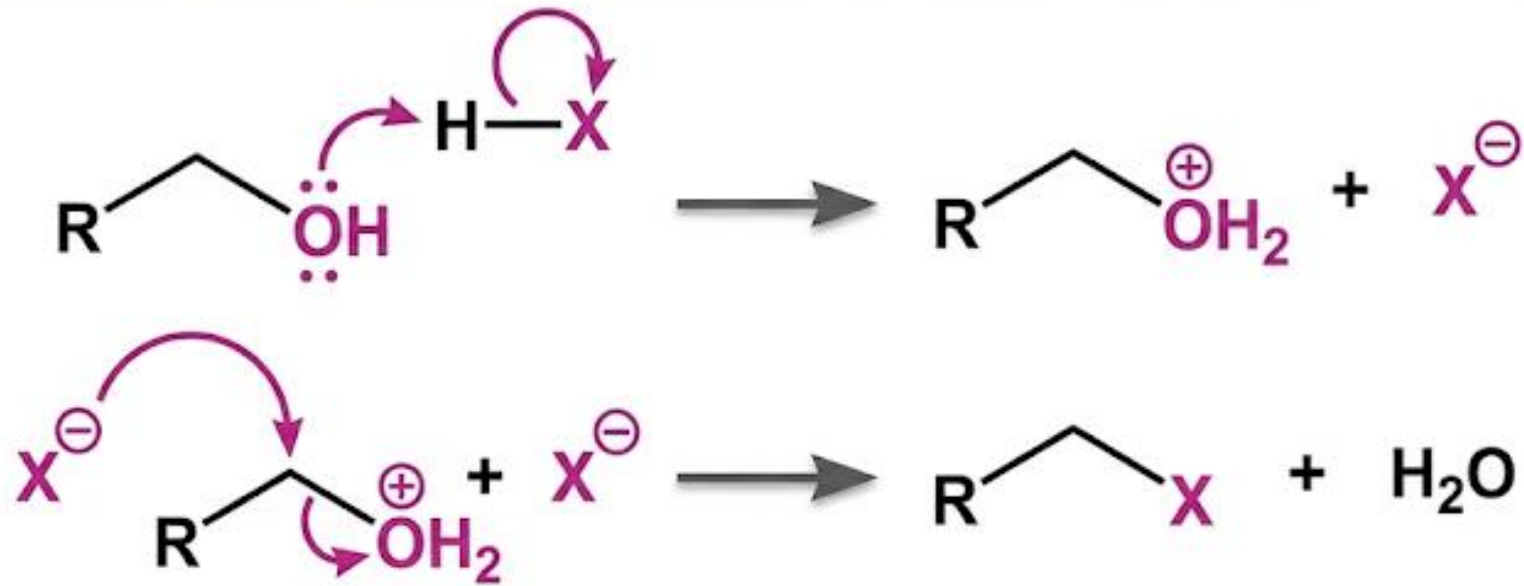


São matérias-primas baratas e abundantes

# HALETOS DE ALQUILA A PARTIR DE ÁLCOOIS



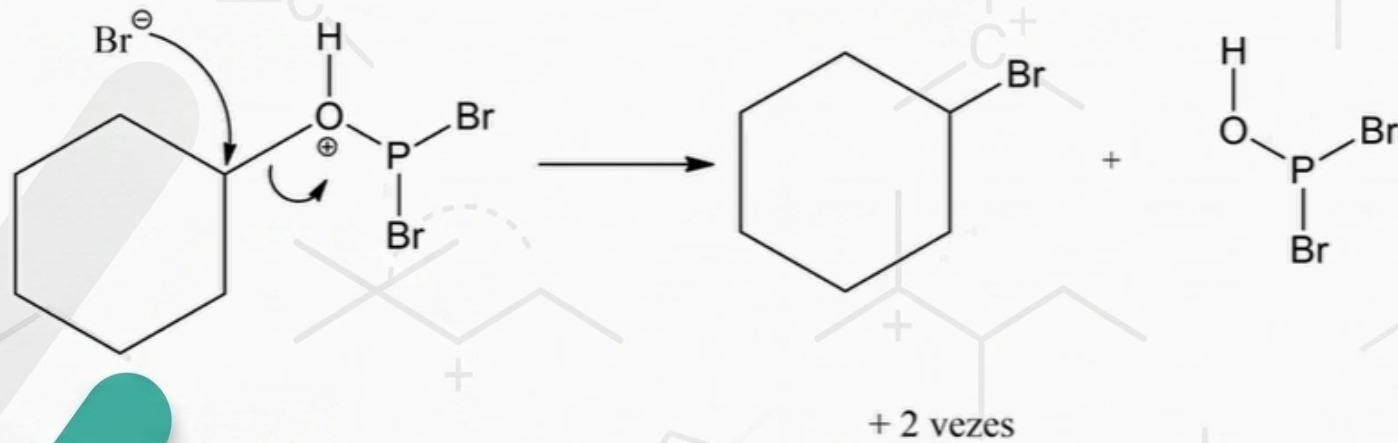
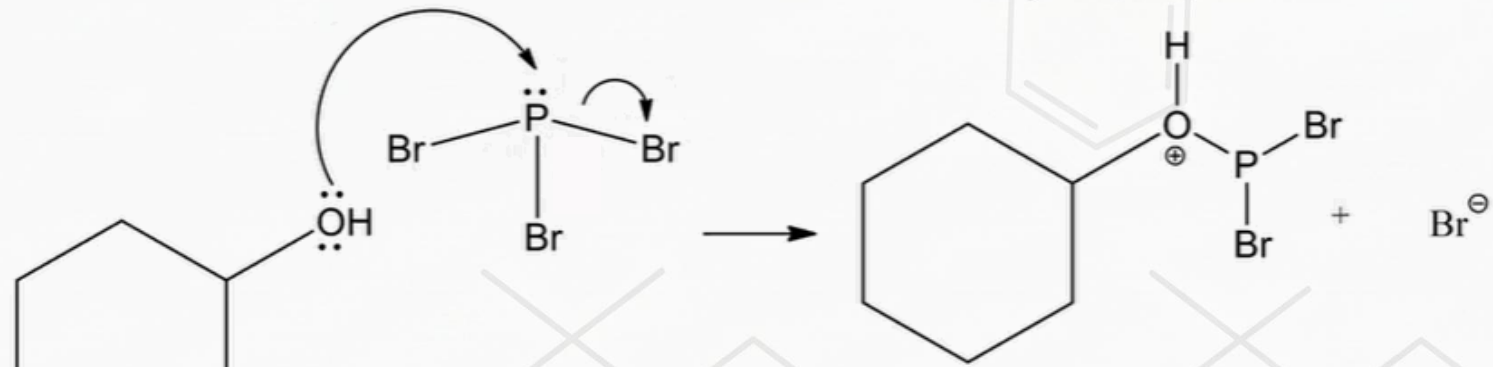
# HALETOS DE ALQUILA A PARTIR DE ÁLCOOIS



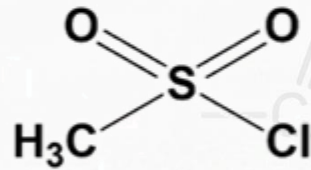
# HALETOS DE ALQUILA A PARTIR DE ÁLCOOIS



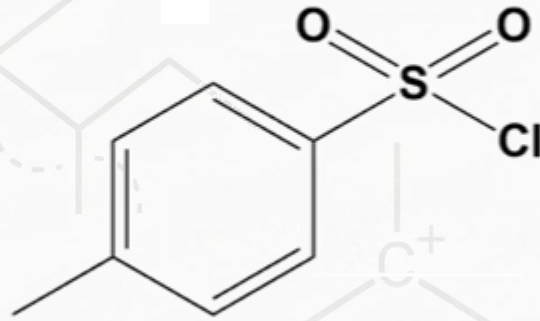
# HALETOS DE ALQUILA A PARTIR DE ÁLCOOIS



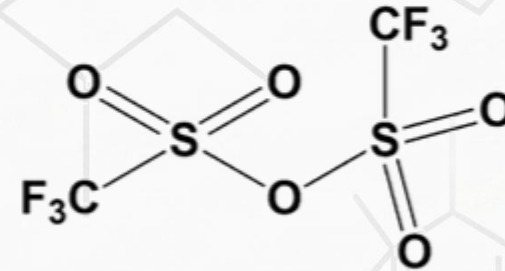
# ATIVADORES DE HIDROXILA



Cloreto de mesila (Ms)  
Cloreto de metanossulfonila  
Ácido metanossulfônico

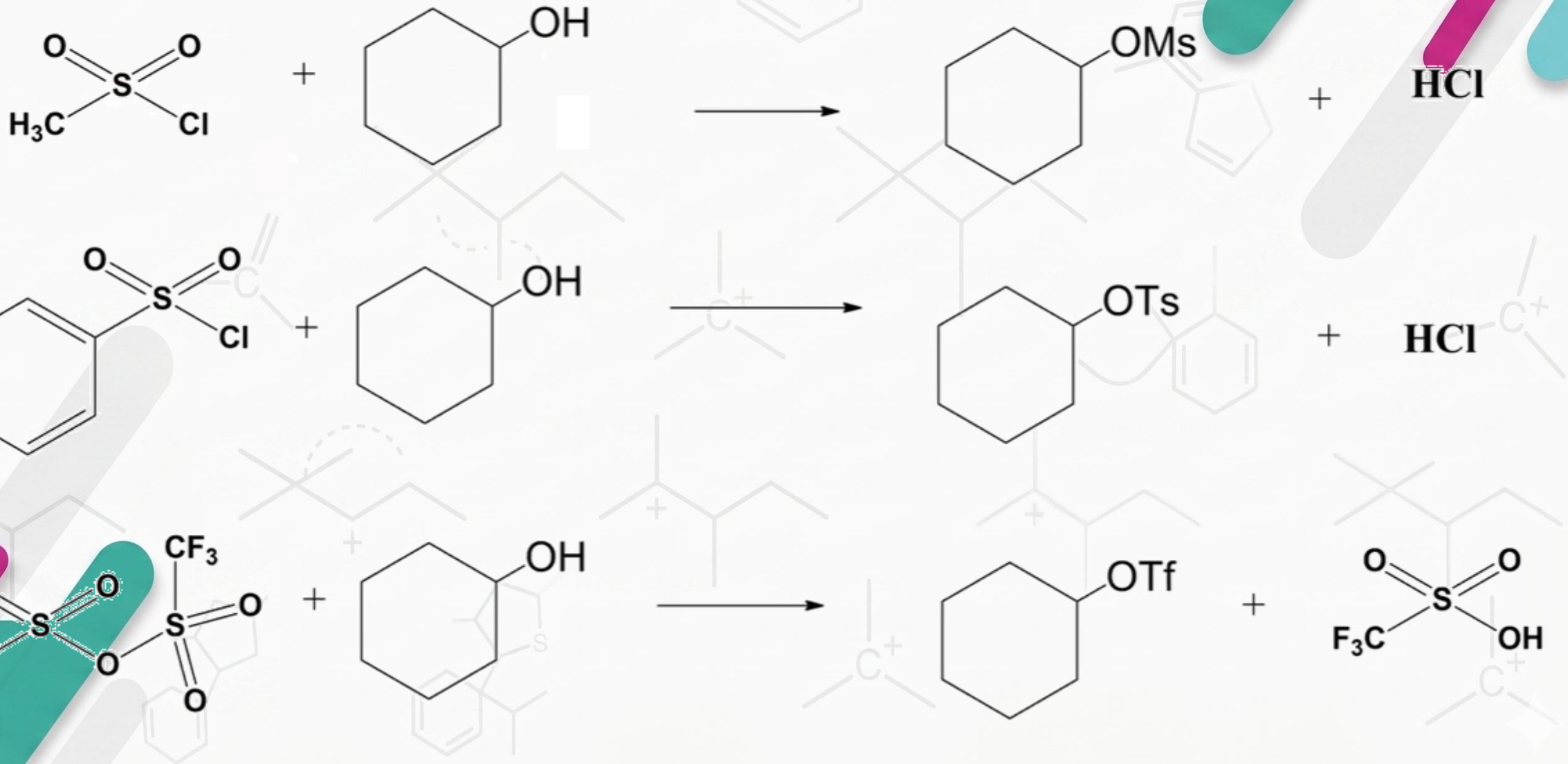


Cloreto de tosila (Ts)  
Cloreto de *p*-toluenossulfonila  
Ácido *p*-toluenossulfônico

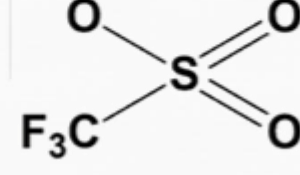
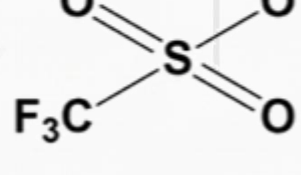
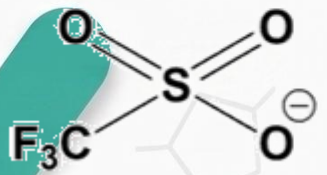
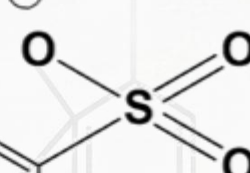
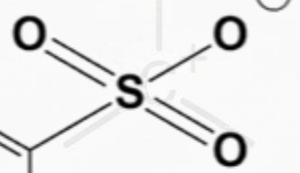
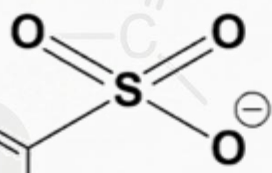
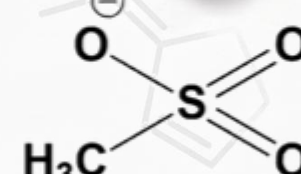
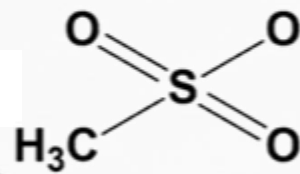
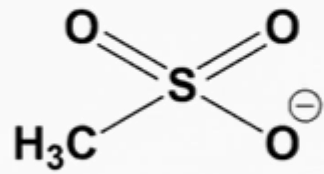


Anidrido trifílico (Tf)  
Ácido trifílico  
Ácido trifluorometanosulfônico

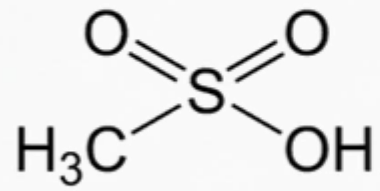
# ATIVADORES DE HIDROXILA



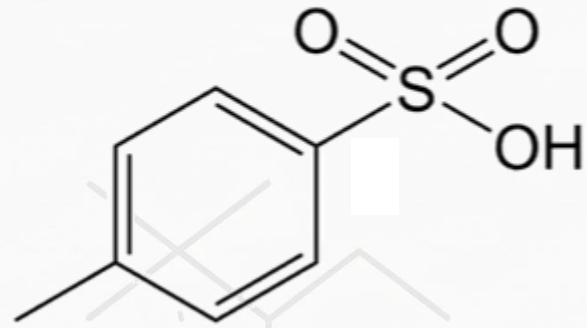
# ATIVADORES DE HIDROXILA



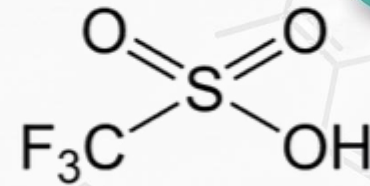
# ATIVADORES DE HIDROXILA



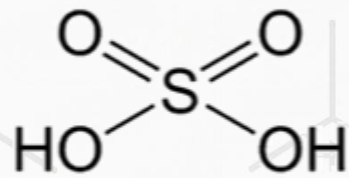
pKa = - 1,9



pKa = - 2,8

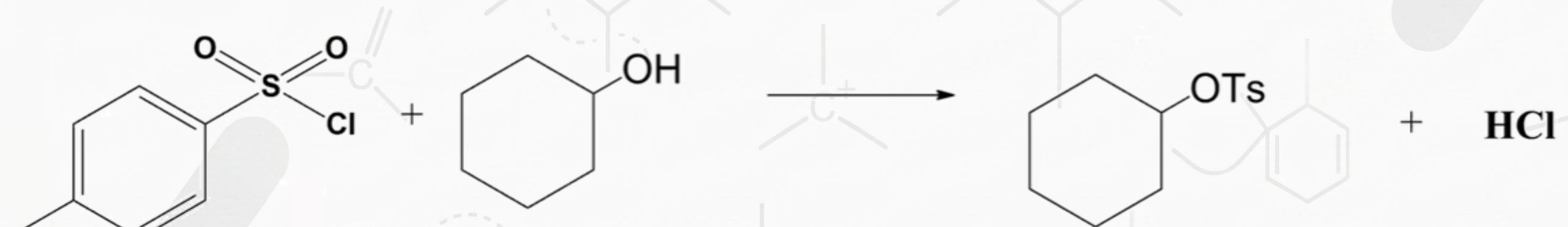
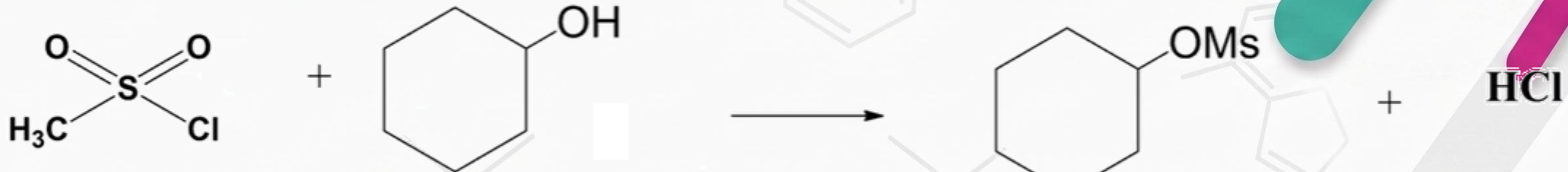


pKa = - 14

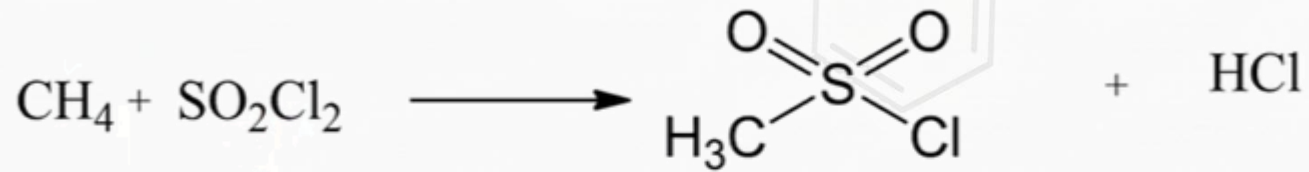


pKa = - 2,9

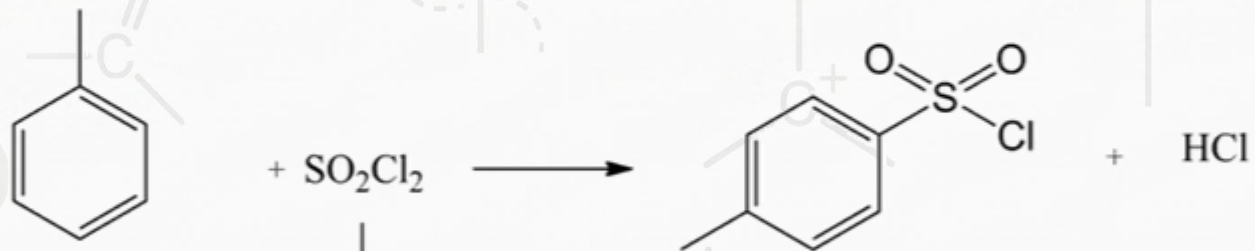
# ATIVADORES DE HIDROXILA



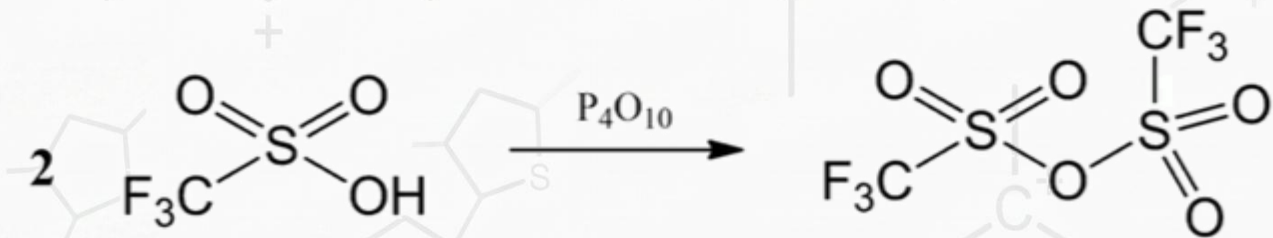
# ATIVADORES DE HIDROXILA



Cloreto de sulfurila



Cloreto de sulfurila

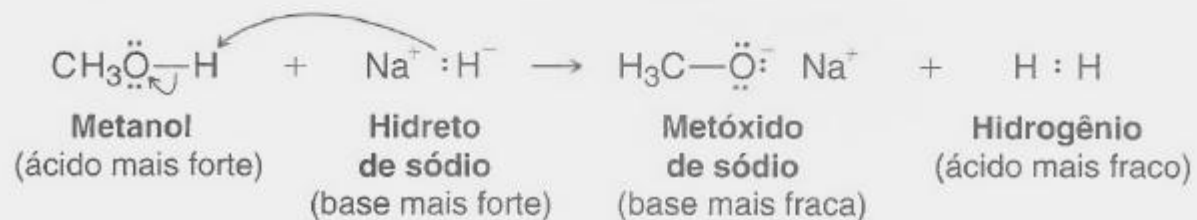


# EXERCÍCIOS

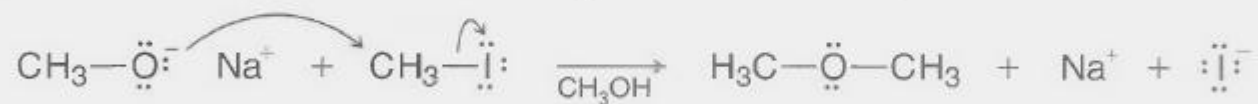
The background features a light gray grid of circles. Scattered across this grid are various chemical structures in a light gray color, including benzene rings, alkenes, and carbocations. Some structures include curved arrows indicating electron movement. The word "EXERCÍCIOS" is centered in a large, bold, black font. The corners of the image are decorated with overlapping, rounded rectangular shapes in shades of teal and magenta.

(a) Uma solução contendo íons metóxido,  $\text{CH}_3\text{O}^-$  (como no  $\text{NaOCH}_3$ ), em metanol pode ser preparada pela adição de hidreto de sódio ( $\text{NaH}$ ) ao metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). O outro produto é um gás inflamável. Escreva a reação ácido-base que ocorre. (b) Escreva a substituição nucleofílica que ocorre quando o  $\text{CH}_3\text{I}$  é adicionado à solução resultante é aquecida.

(a) Lembramos da Seção 3.15 que o hidreto de sódio consiste em íons  $\text{Na}^+$  e íons hidreto (íons  $\text{H}^-$ ), e que o íon hidreto é uma base muito forte. [Ele é a base conjugada do  $\text{H}_2$ , um ácido muito fraco ( $\text{p}K_a = 35$ , veja a Tabela 3.11).] A reação ácido-base que ocorre é



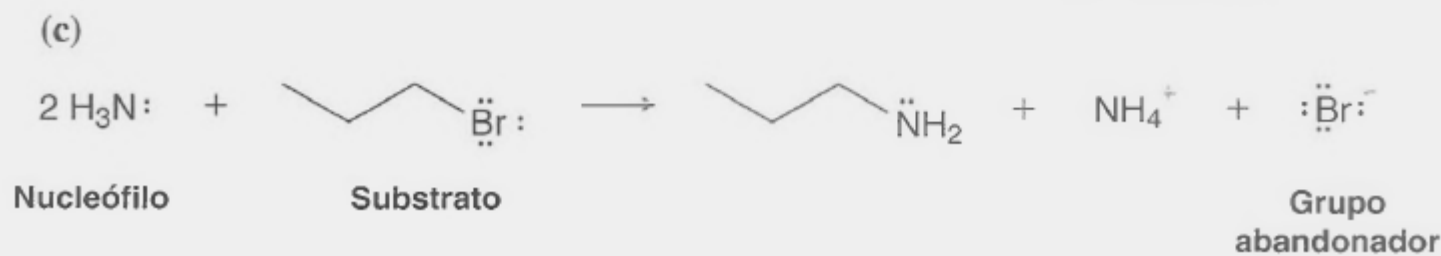
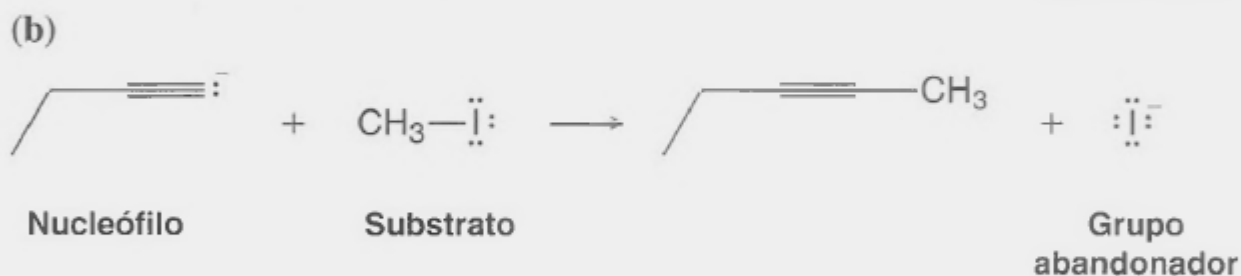
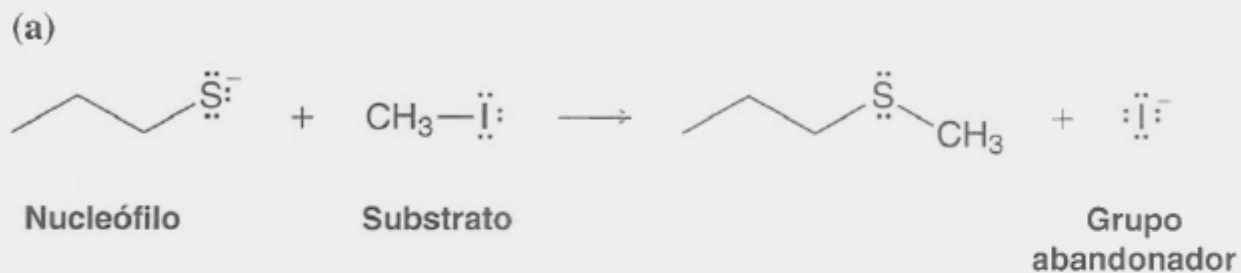
(b) O íon metóxido reage com o haleto de alquila ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) em uma substituição nucleofílica:



Escreva as seguintes reações como reações iônicas líquidas e indique o nucleófilo, o substrato e o grupo abandonador em cada uma delas:

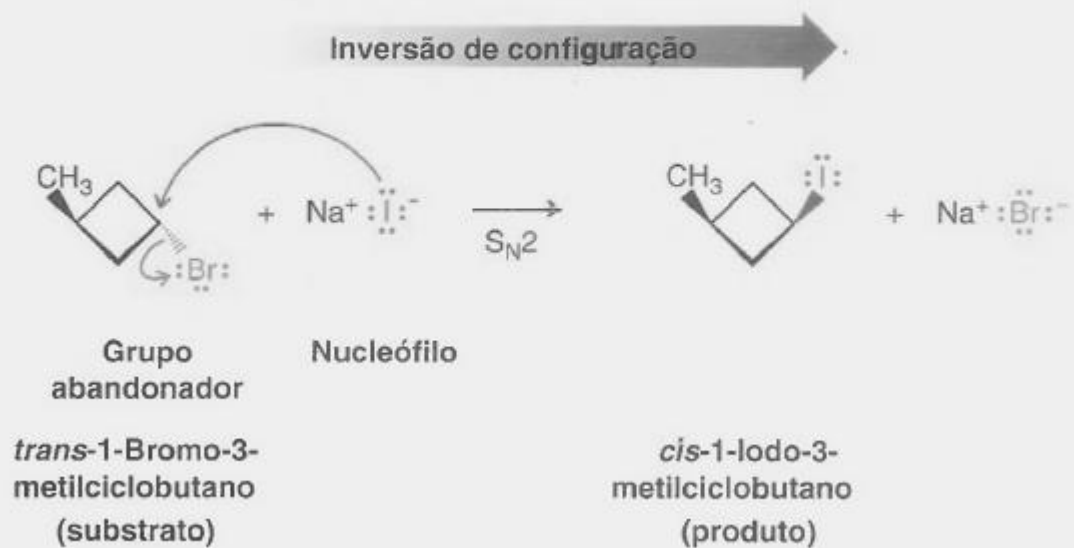


**RESPOSTA** As equações iônicas líquidas são vistas a seguir para (a) e (b), e não há nenhuma equação simplificada possível para (c). Nucleófilos, substratos e grupos abandonadores são identificados com esses nomes.



Dê a estrutura do produto que seria formado quando o *trans*-1-bromo-3-metilciclobutano sofre uma reação  $S_N2$  com o NaI.

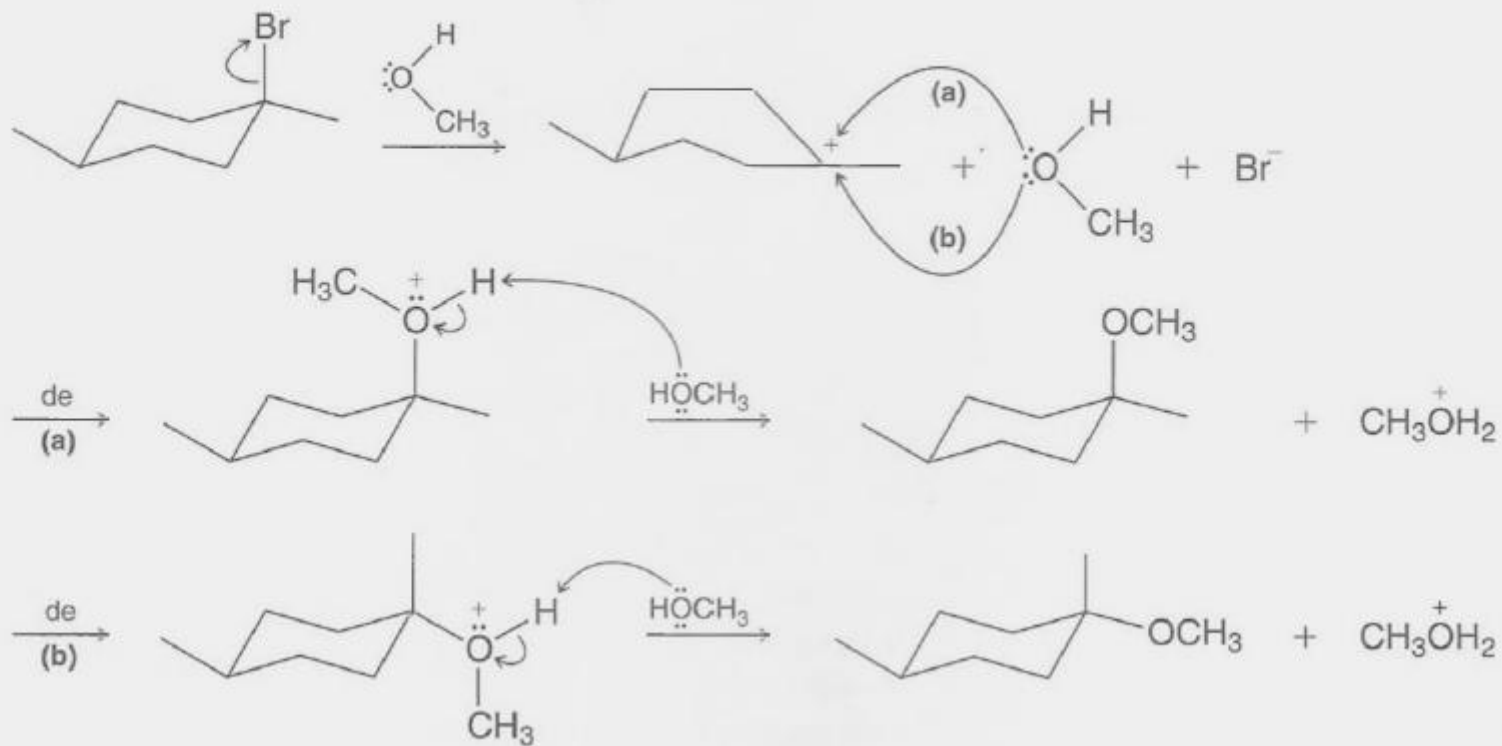
**ESTRATÉGIA E RESPOSTA** Inicialmente, escrevemos as fórmulas para os reagentes e identificamos o nucleófilo, o substrato e o grupo abandonador. A seguir, sabendo que o nucleófilo irá atacar o átomo de carbono do substrato que contém o grupo abandonador, provocando uma inversão de configuração no carbono, escrevemos a estrutura do produto.



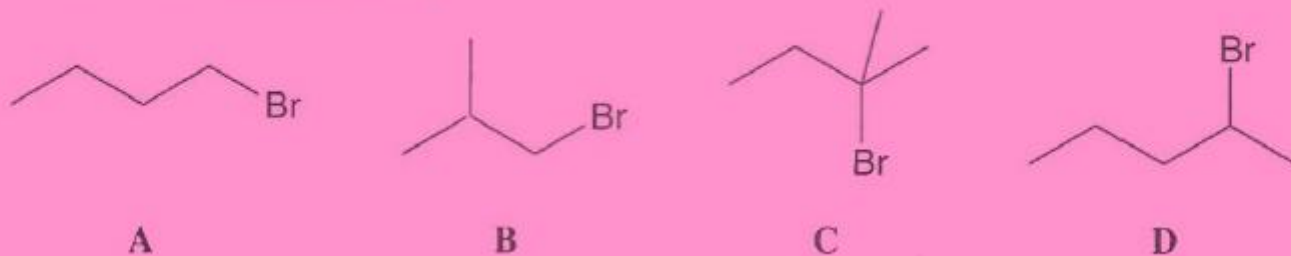
Que produto(s) você esperaria da seguinte solvólise?



**ESTRATÉGIA E RESPOSTA** Observamos que o brometo de ciclo-hexenila é terciário, devendo, portanto, perder um íon brometo em metanol para formar um carbocátion terciário. Como o carbocátion é trigonal plano no carbono positivo, ele pode reagir com uma molécula do solvente (metanol) formando dois produtos.



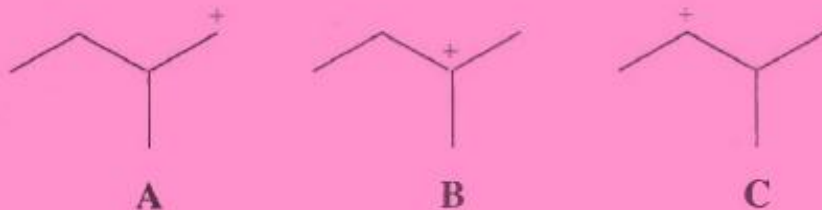
Distribua os brometos de alquila vistos a seguir em ordem decrescente de reatividade (do mais rápido para o mais lento) como um substrato em uma reação  $S_N2$ .



**ESTRATÉGIA E RESPOSTA** Examinamos o carbono que contém o grupo abandonador em cada caso para analisar o impedimento estérico a uma reação  $S_N2$  naquele carbono. Em **C**, ele é  $3^\circ$ ; portanto, três grupos impedem a aproximação de um nucleófilo e, assim este brometo de alquila deve ser o mais lento para reagir. Em **D**, o carbono que contém o grupo abandonador é  $2^\circ$  (dois grupos impedem a aproximação do nucleófilo), enquanto em **A** e **B** ele é  $1^\circ$ . Assim, **D** deve reagir mais rapidamente que **C**, porém mais lentamente que **A** ou **B**. Mas o que dizer de **A** e **B**? Eles são, ambos, brometos de alquila  $1^\circ$ , mas **B** tem um grupo metila no carbono adjacente ao carbono que contém o bromo, o que provoca um impedimento à aproximação do nucleófilo que não está presente em **A**. Portanto, a ordem de reatividade é **A > B > D >> C**.

### Problema Resolvido 6.4

Ordene os carbocátions vistos a seguir por estabilidade crescente:



**ESTRATÉGIA E RESPOSTA** A estrutura **A** é um carbocátion primário, **B** é terciário e **C** é secundário. Portanto, por ordem de estabilidade crescente, **A < C < B**.

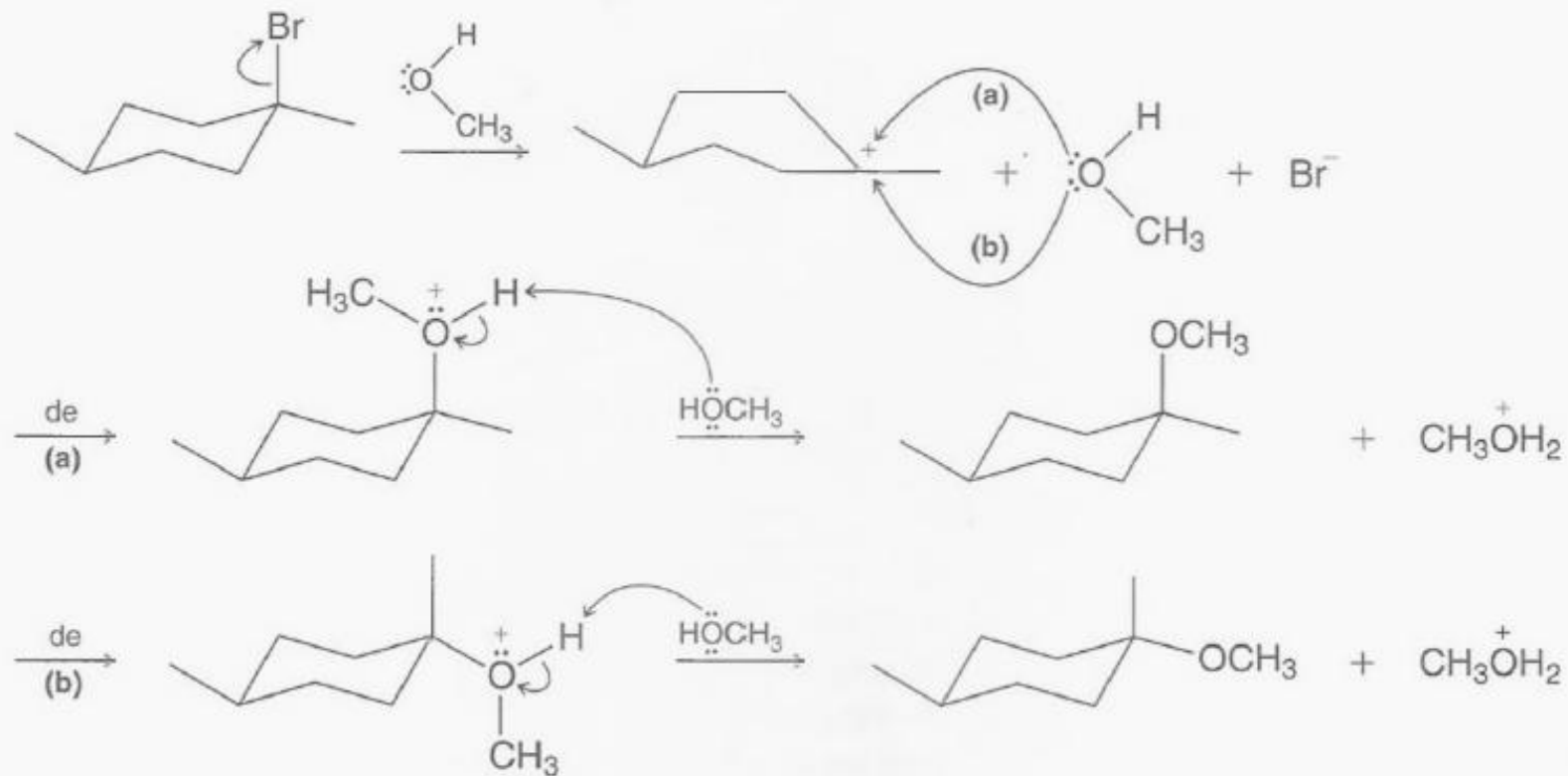
**ESTRATÉGIA E RESPOSTA** A estrutura **A** é um carbocátion primário, **B** é terciário e **C** é secundário. Portanto, por ordem de estabilidade crescente, **A < C < B**.

### Problema Resolvido 6.5

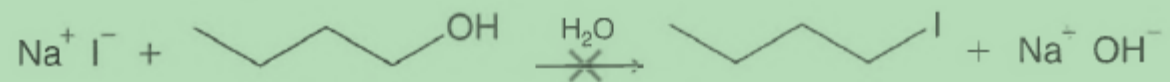
Que produto(s) você esperaria da seguinte solvólise?



**ESTRATÉGIA E RESPOSTA** Observamos que o brometo de ciclo-hexenila é terciário, devendo, portanto, perder um íon brometo em metanol para formar um carbocátion terciário. Como o carbocátion é trigonal plano no carbono positivo, ele pode reagir com uma molécula do solvente (metanol) formando dois produtos.



Explique por que a reação vista a seguir não é viável como uma síntese do iodeto de butila.



**ESTRATÉGIA E RESPOSTA** O íon  $\text{OH}^-$  (íon hidróxido), fortemente básico, nunca age como um grupo abandonador, que é o que a reação necessita. Esta reação seria viável em meio ácido, no qual o grupo abandonador seria a molécula de água.