Química

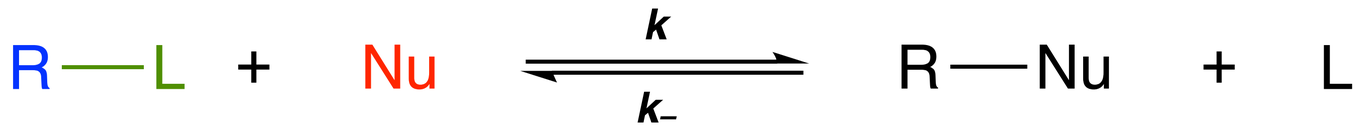
Feijão com Arroz

Substituição Nucleofílica

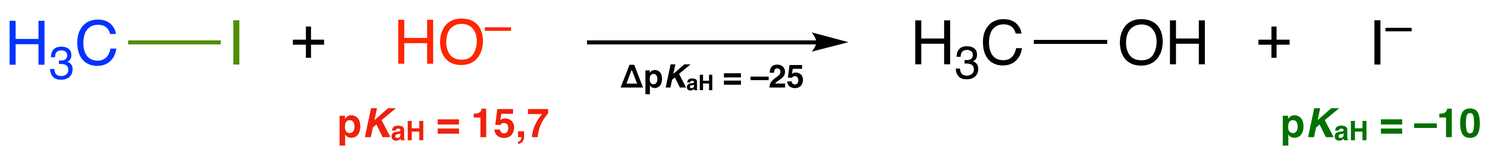
S_N1 *vs.* S_N2

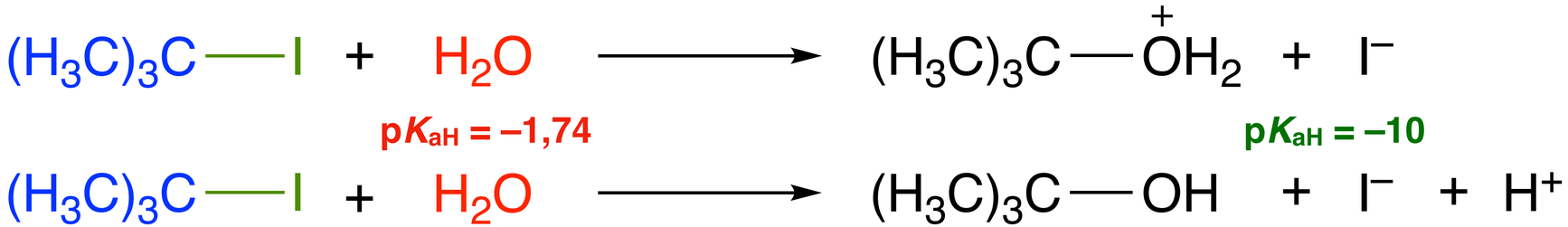
Universidade de São Paulo
Instituto de Química

SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA: CASO GERAL

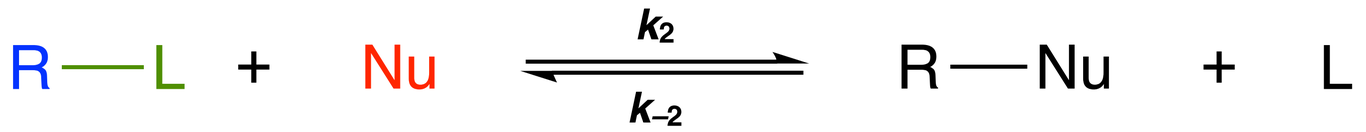


EXEMPLOS:

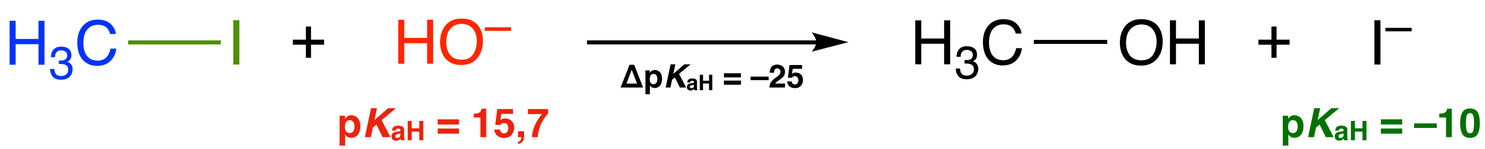


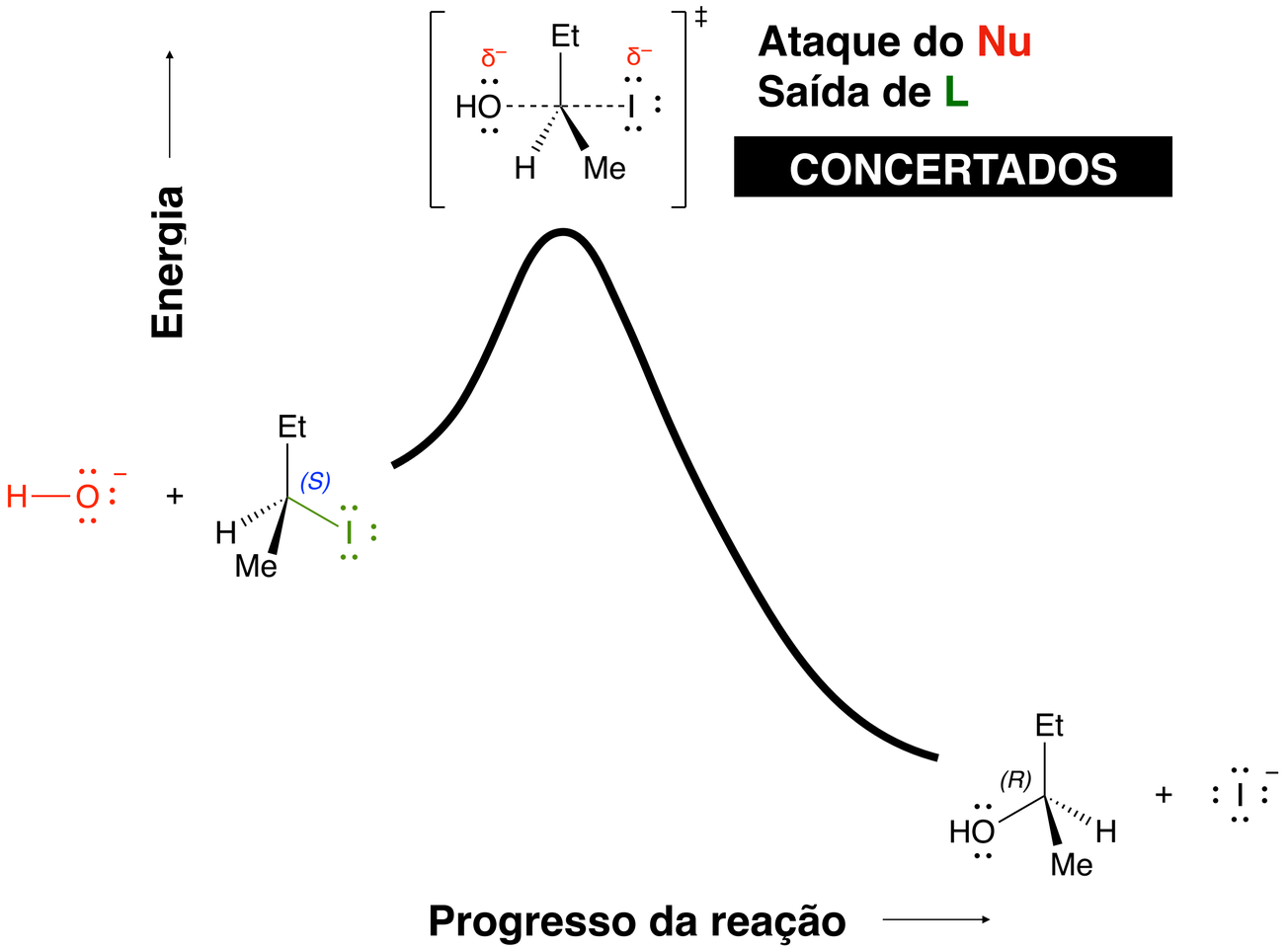


SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA: S_N2



EXEMPLOS:





$S_N2 = A_ND_N$

Pure Appl. Chem., **61**: 23 (1989)

$$\frac{dP}{dt} = k_2[R-L][Nu]$$

VELOCIDADE DEPENDE DE AMBOS OS REAGENTES

REAÇÃO BIMOLECULAR

$$R \rightarrow S$$

$$S \rightarrow R$$

INVERSÃO DE CONFIGURAÇÃO

ESTEREOESPECÍFICA

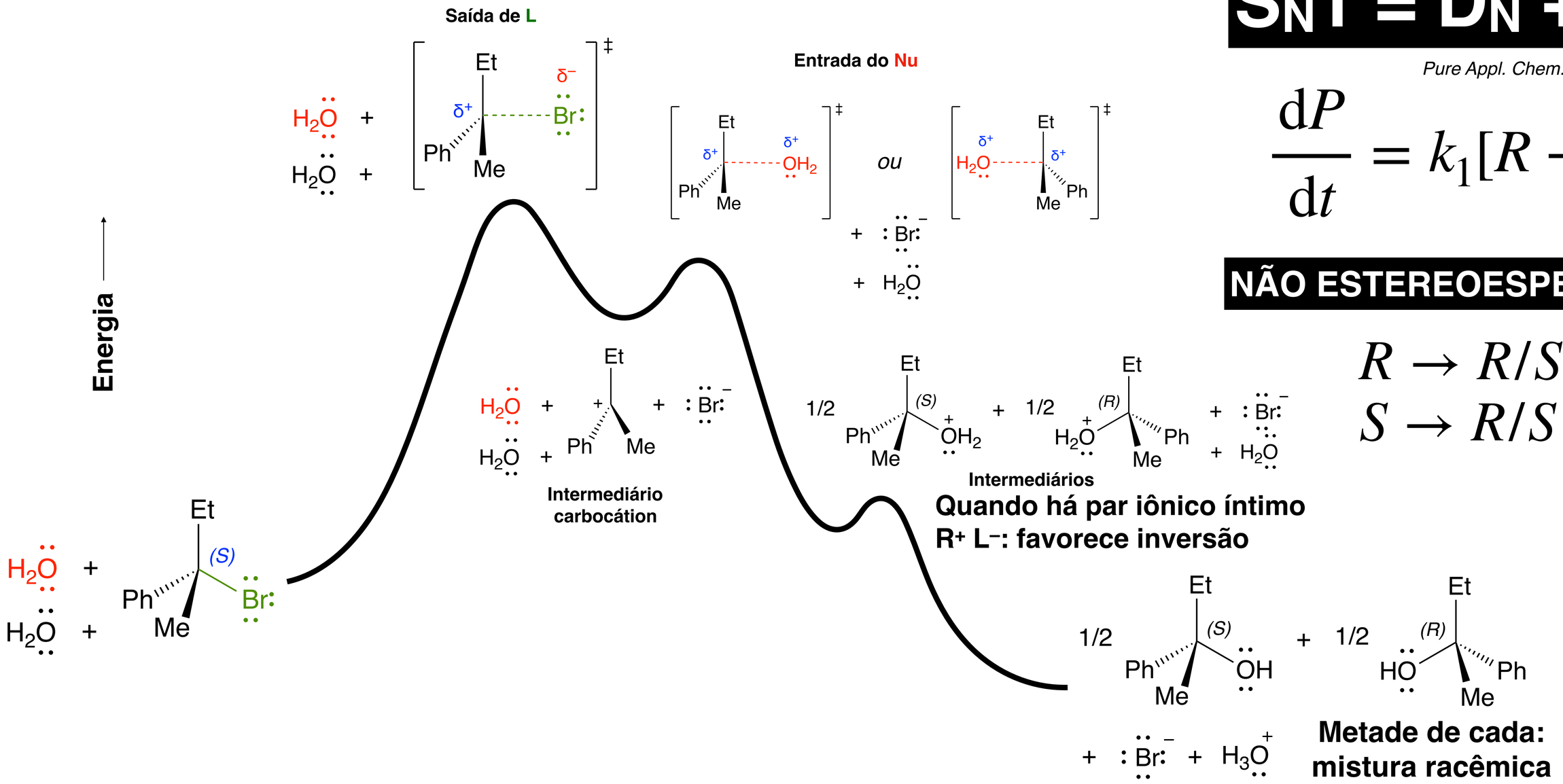
$S_N1 = D_N + A_N$

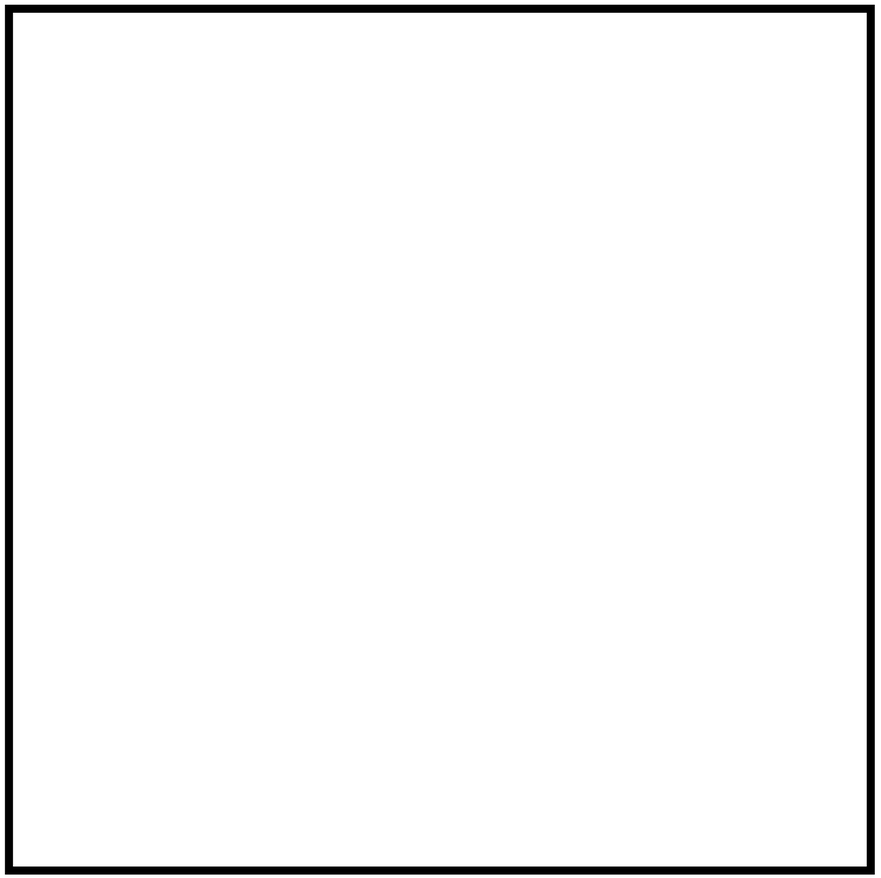
Pure Appl. Chem., **61**: 23 (1989)

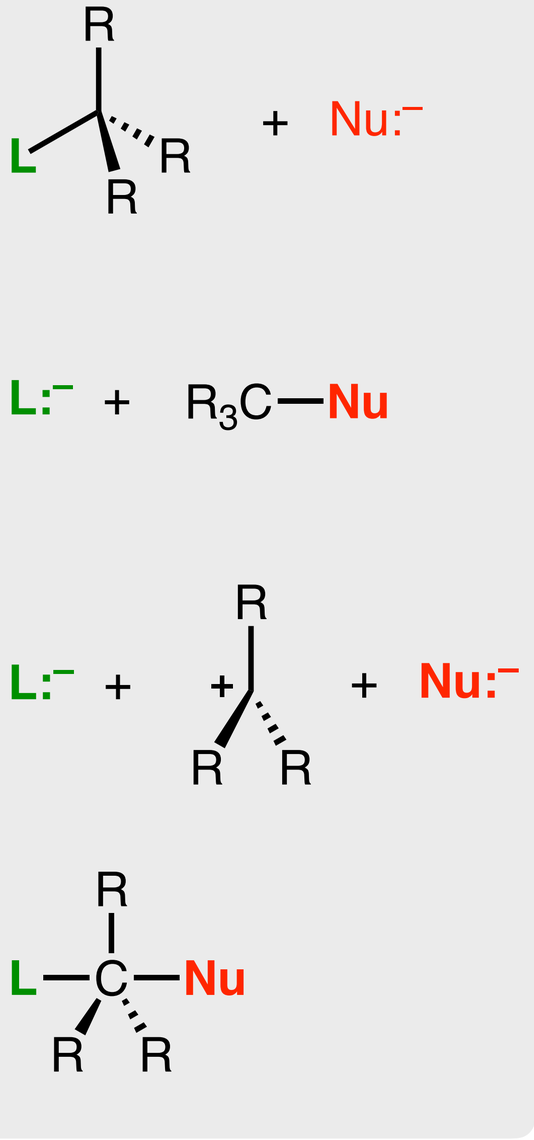
$$\frac{dP}{dt} = k_1[R - L]$$

NÃO ESTEREOESPECÍFICA

$$R \rightarrow R/S$$
$$S \rightarrow R/S$$





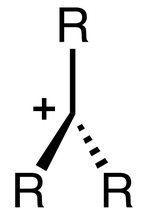

R
L
R
R
+ Nu:⁻
L:⁻ + R3C—Nu
L:⁻ + + + Nu:⁻
R
R
R
L—C—Nu
R
R

PRODUTOS

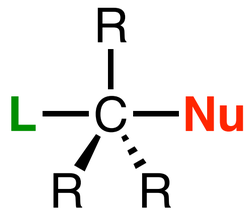
$L:^-$ + $R_3C—Nu$

$d(Nu–C_E)\downarrow$

Ligação formando

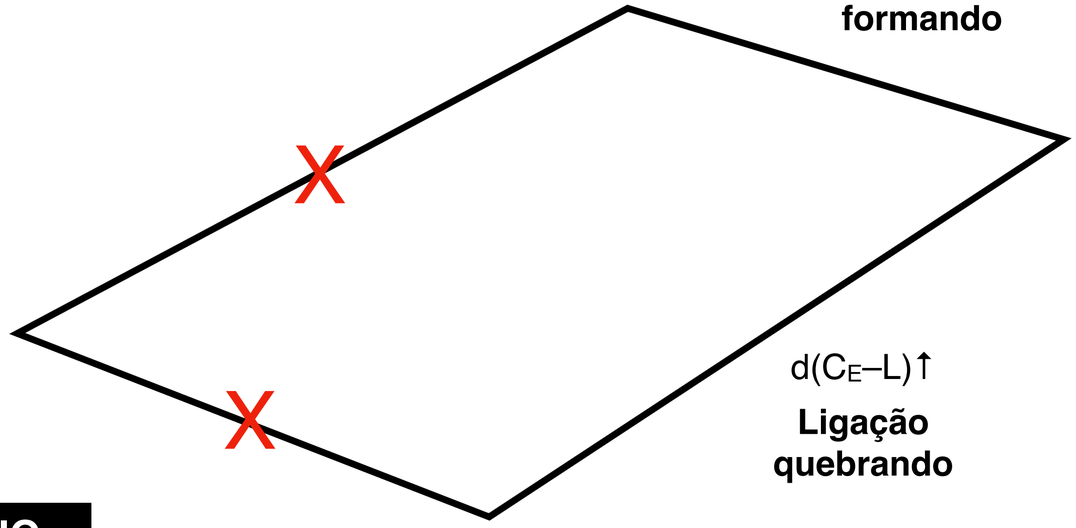
$L:^-$ +  + $Nu:^-$

INTERMEDIÁRIO C⁺



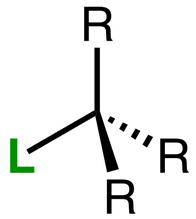
INTERMEDIÁRIO CARBONO PENTAVALENTE

NÃO SE FORMA PARA O CARBONO



$d(C_E–L)\uparrow$

Ligação quebrando

 + $Nu:^-$

REAGENTES

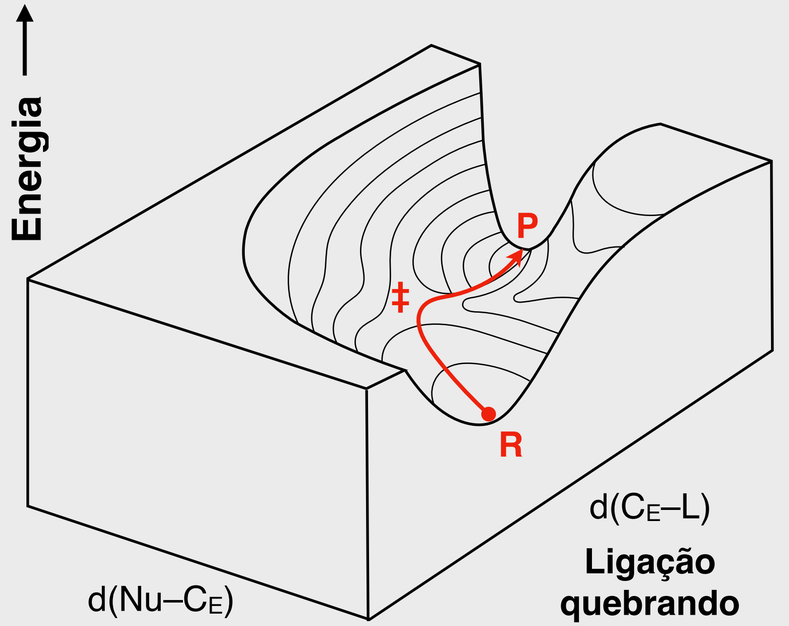


Diagrama de More O'Ferrall–Jencks

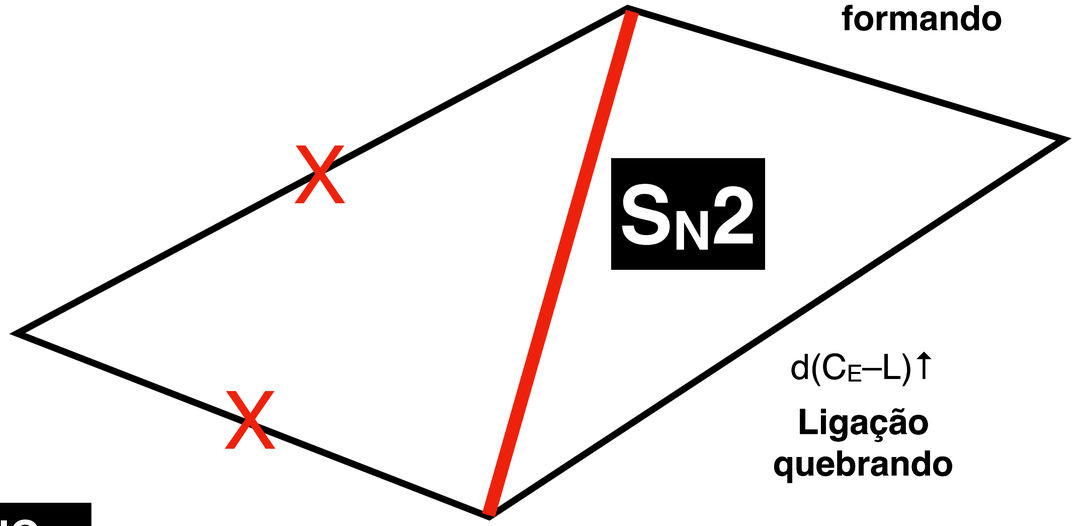
Modern Physical Organic Chemistry (Anslyn e Dougherty)
Mechanism and Theory in Organic Chemistry (Lowry e Richardson)

PRODUTOS

$L:^-$ + $R_3C—Nu$

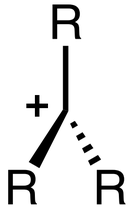
$d(Nu–C_E)\downarrow$

Ligação formando

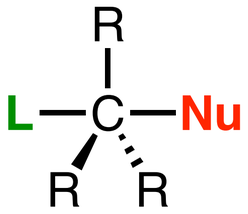


$d(C_E–L)\uparrow$

Ligação quebrando

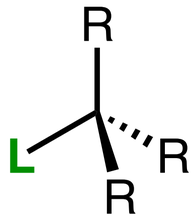
$L:^-$ +  + $Nu:^-$

INTERMEDIÁRIO C⁺

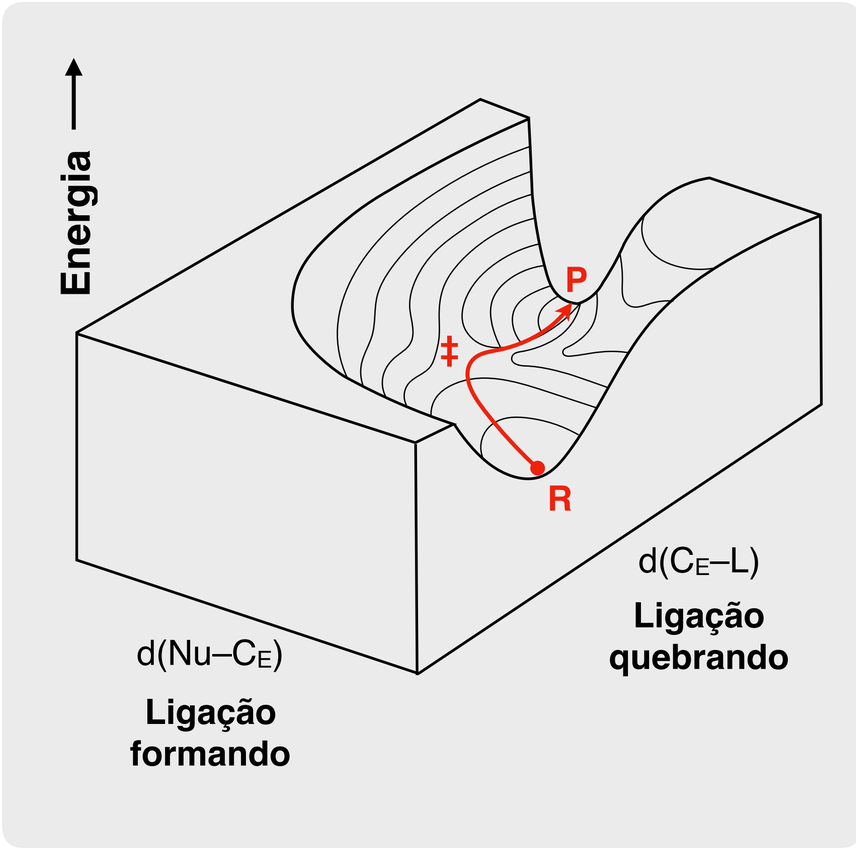


INTERMEDIÁRIO CARBONO PENTAVALENTE

NÃO SE FORMA PARA O CARBONO

 + $Nu:^-$

REAGENTES



PRODUTOS

$L:^-$ + $R_3C—Nu$

$d(Nu–C_E)\downarrow$

Ligação formando

$L:^-$ + + + $Nu:^-$

INTERMEDIÁRIO C⁺

S_N1

$d(C_E–L)\uparrow$

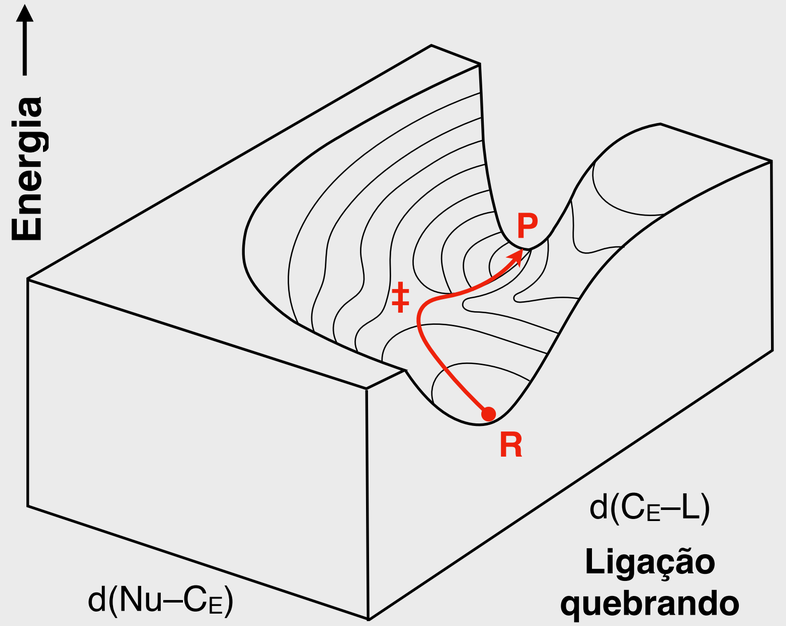
Ligação quebrando

INTERMEDIÁRIO CARBONO PENTAVALENTE

NÃO SE FORMA PARA O CARBONO

+ $Nu:^-$

REAGENTES



	S_N1 (D_N + A_N)	S_N2 (A_ND_N)
Carbocátion	Tem que ser bom (e.g., melhor que 2º)	Não se forma
Nucleófilo	Nu fracos (muitas vezes neutros) são tolerados	Nu forte (em geral negativamente carregado)
Sítio eletrofílico	Quase sempre impedido	Deve ser desimpedido
Estereoquímica	Racemização (ou > inversão quando há par iônico)	Inversão, estereoespecífica
Meio	Quase sempre ácido	Quase sempre básico
Grupo de partida	Excelente	Razoável

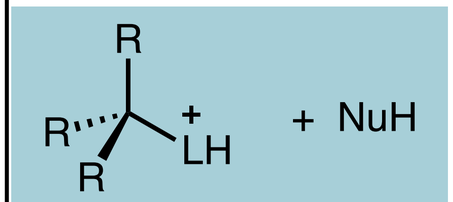
Carbocátion	pK_{aH} do L	Solvente	Formação
Primário, H_3C^+, RCH_2^+	Qualquer	Qualquer	Praticamente nunca
Secundário, R_2CH^+	> 0	Qualquer	Rara
	< 0	Polar	Lenta
Terciário, R_3C^+	Qualquer	Apolar	Rara
	> 7	Polar	Rara
	0 - 6	Polar	Frequente
	< 0	Polar	Rápida

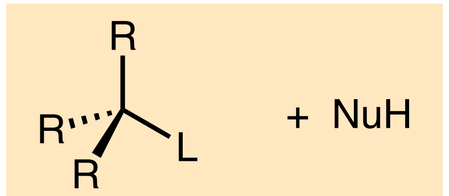
Substituição nucleofílica em um carbono tetraédrico

Verifique se o meio é ácido ou básico

Meio ácido

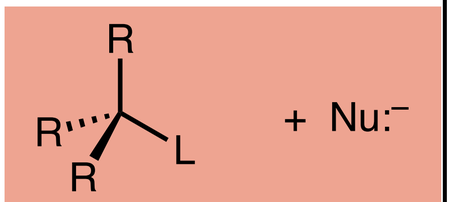
Protona o L?





Meio básico

Nu desprotonado?



Avalie qual o tipo de S_N

S_N1

pK_{aH} do L < 0?
Solvente polar?
Carbocátion estável?

Cheque rearranjo

Racemização

com o Nu mais abundante

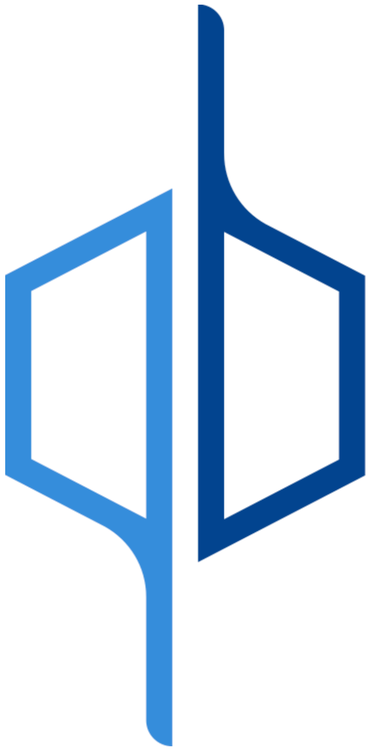
S_N2

C_E desimpedido?
ΔpK_{aH}?
pK_{aH} do L < 10?
Solvente polar aprótico?

Inversão

com o melhor Nu

Apresente o produto com estereoquímica



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

DEZ MINUTOS ORGÂNICOS

Substituição Nucleofílica: Unimolecular (S_N1) vs. Bimolecular (S_N2)