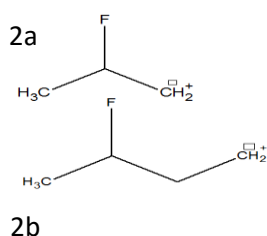
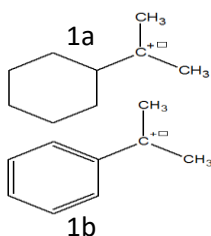


- I) Stabilité des intermédiaires + A/B
- II) Substitutions nucléophiles (SN)
- III) Eliminations

## I) Stabilité des intermédiaires + A/B

### 1) Stabilité des carbocations :



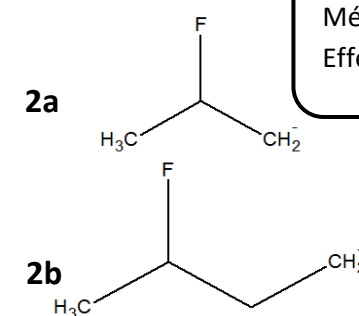
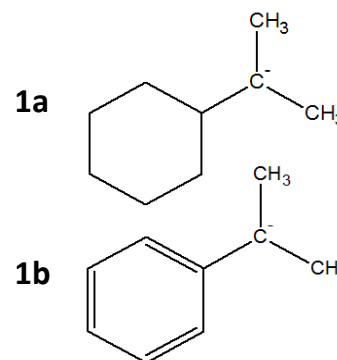
Classe du carbocation ?  
Mésomérie ?  
Effet inductif ?

Rappel : les carbocations sont en déficit d'électrons  $+++$ . Chargés (+), ils seront **stabilisés** par un **apport d'électrons** (I+, M+ et haute classe du carbocation). Ils seront **déstabilisés** par une **diminution d'électrons** (I-, M- et une faible classe du carbocation).

1a : carbocation 3r  $\rightarrow$  3 effets inductifs donneurs, pas de mésomérie  
1b : même classe, mêmes effets I+, Mésomérie donneuse M+.  
 $\rightarrow 1 : b > a$

2a : carbocation 1r  $\rightarrow$  1 I+ (grpt alkyl) ; F électronégatif : I- déstabilisant  
2b : même classe, mêmes I+ ; mais I- atténué par la distance  
 $\rightarrow 2 : b > a$

### 2) Stabilité des carbanions :



Classe du carbanion ?  
Mésomérie ?  
Effet inductif ?

#### Rappel :

**Enrichis en électrons**, ils seront **stabilisés** par une **diminution d'électrons** cad (I-, M- et une faible classe du carbanion). Ils seront **déstabilisés** par un **apport d'électrons** (I+, M+ et haute classe du carbanion).

1a : carbanion 3r  $\rightarrow$  3 I+ déstabilisants, pas de mésomérie  
1b : même classe, mêmes I+, ATTENTION : mésomérie partant du carbanion :  $\pi\sigma\pi\sigma\pi\sigma$  (délocalisation d'électron appartenant au carbanion)  $\rightarrow$  carbanion b sera + stable car diminution de sa densité d'e-.  
 $\rightarrow b > a$

2a : carbanion 1r (stable), 1 I+ déstabilisant ; F électronégatif  $\rightarrow$  I- stabilisant.

2b : carbanion 1r (idem). L'atome F électronégatif est plus éloigné de notre carbanion. L'effet inductif sera donc plus atténué.  
 $\rightarrow a > b$

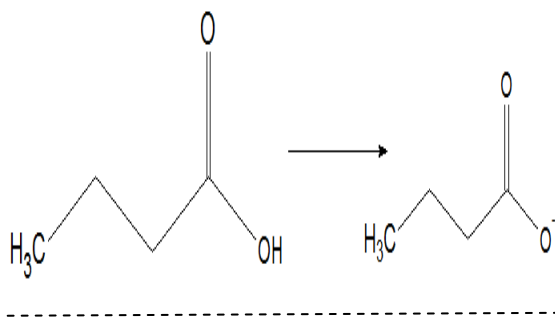


### 3) Force des acides :

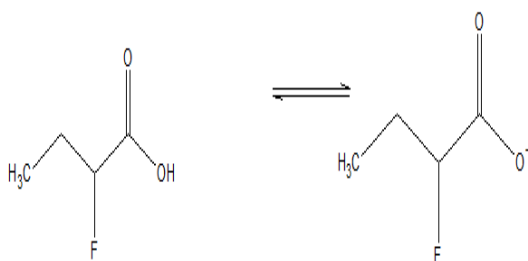
pKa ?  
Classe de la base conjuguée ?  
Mésomérie ?  
Effet inductif ?

#### Rappel :

On regarde la **base conjuguée (A-)** de l'acide (AH) : **plus cette base sera stable, plus l'acide sera fort** (et la base faible) ; et l'équilibre sera plus déplacé vers la droite. Une base A- sera stabilisée par une diminution de sa densité électronique (I-, faible classe). Aussi, l'acide au pKa le + faible sera l'acide le + fort.



Ex 1 : Ici, on voit que la base est **primaire** (1r>2r>3r). On a donc un seul effet inductif donneur **I+** (à cause du groupement alkyle) qui va enrichir la charge en électrons.



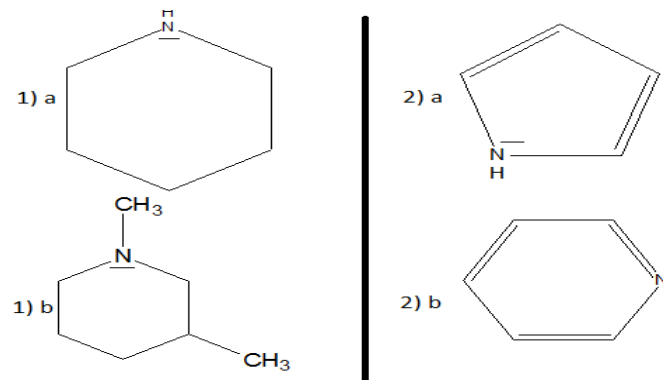
Ex 2 : Classe : 1R (1 I+) Fluor : atome très électronégatif qui, lié au carbone induit un effet inductif attracteur I- (= qui attire les électrons vers lui et diminue la densité e- de la base). La base est alors + stable.  
→ Alcool 2>A1 (= Base B1>B2)

### 4) Force des bases :

pKa ?  
Classe de la base ?  
Mésomérie ?  
Effet inductif ?

#### Rappel :

Une base A- est une espèce qui est d'autant plus forte qu'elle est enrichie en électrons. Ainsi, tous les effets électroniques des autres entités **enrichissant** la densité électronique de la base (**sp<sup>3</sup>>sp<sup>2</sup>... I+**) vont **augmenter la basicité** du composé.



**1a :**

amine 2r, 2 I+ hybridé sp<sup>3</sup>. Pas de mésomérie.

**1b :** amine 3r, 3 I+ hybridé sp<sup>3</sup>. Pas de mésomérie. L'amine tertiaire sera donc + enrichie en électrons que l'amine 2r.  
→ 1a<1b

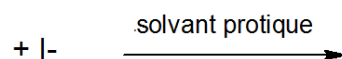
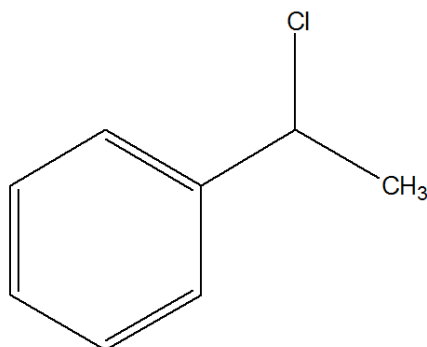
**2a :** amine 2r, 2I+, hybridé sp<sup>2</sup> déloc. Doublet Impliqué dans une mésomérie continue :  $\pi\sigma\pi\sigma\pi$ . L'amine donne son e-.

**2b :** amine 2r, 2I+, hybridé sp<sup>2</sup> loc. Les e- de la base ne sont donc mobilisés dans une mésomérie. M+ venant de la 2ble li. La base reste enrichie en e-.  
→ 2a<2b



## II) Substitutions :

### 1) SN1



Classe du carbone lié au nucléofuge ?  
Mésomérie ? Effet inductif ?  
Chaleur ?  
Nucléophile ? Base ?  
Nucléofuge ?  
Solvant ? (**dans cet ordre**)

**Classe** : carbone 2<sup>o</sup>

**Mésomérie** donneuse M<sup>+</sup> stabilisant un possible carbocation (en défaut de charge)

→ On penche déjà pour une SN1

I<sup>-</sup> : bon **nucléophile**

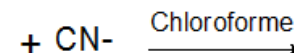
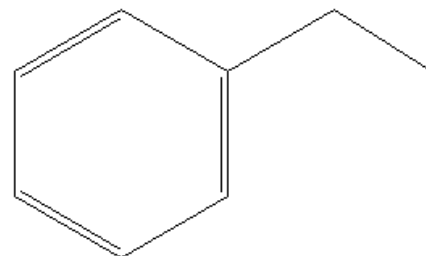
Cl : moyen **nucléofuge**

**Solvant** protique : favorise les SN1

Produit : mélange racémique (il y a un C\*) de 2 énantiomères (R et S)

→ Cette SN1 n'est ni stéréosélective et ni stéréospécifique.

### 2) SN2



Classe du carbone lié au nucléofuge ?  
Mésomérie ? Effet inductif ?  
Chaleur ?  
Nucléophile ? Base ?  
Nucléofuge ?  
Solvant ? (**dans cet ordre**)

**Classe** : carbone 1<sup>o</sup> +++ (on sait déjà que c'est une réaction d'ordre 2)

**Mésomérie** donneuse M<sup>+</sup> stabilisant un possible carbocation (en défaut de charge)

→ A notre niveau, on considère qu'un C1<sup>o</sup> ne prend part qu'aux réactions d'ordre 1 (idem C3<sup>o</sup> que pour l'ordre 1)

CN<sup>-</sup> : bon **nucléophile**

I<sup>-</sup> : bon **nucléofuge**

**Solvant** aprotique : favorise les SN2

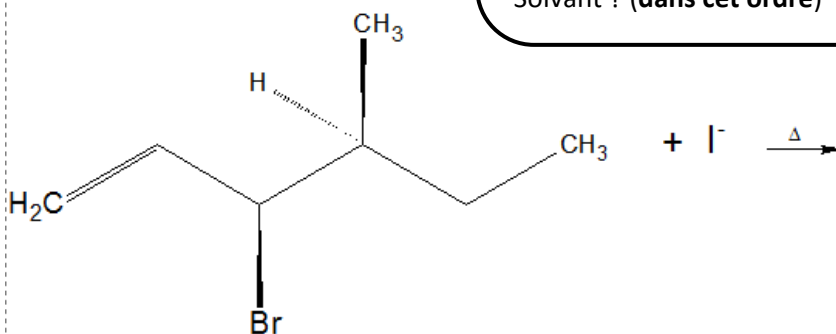
Produit : Pour la SN2 en général, on n'obtient qu'un seul stéréoisomère possible cad celui obtenu lors de l'attaque du nucléofuge en anti sur le centre électrophile. **OR**, ici, le carbone relié initialement au nucléofuge n'étant pas asymétrique (ici, relié à 2H), on n'obtient pas de stéréoisomère.

→ Cette SN2 n'est donc ni stéréosélective, ni stéréospécifique.



### III) Eliminations :

#### 1) E1



Classe du carbone lié au nucléofuge ?  
 Mésonérie ? Effet inductif ?  
 Chaleur  
 Nucléophile ? Base ?  
 Nucléofuge ?  
 Solvant ? (**dans cet ordre**)

**Classe :** carbone 2R

**Mésonérie** donneuse M+ ( $\pi\sigma$ ) stabilisant un possible carbocation (en défaut de charge)

→ On penche déjà pour un ordre 1

I<sup>-</sup> : bon **nucléophile** OU **base faible**

Br : bon **nucléofuge**

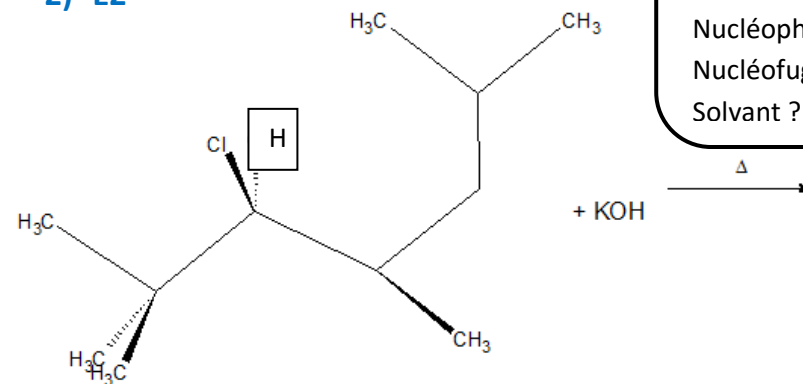
**Pas de solvant**

**Chaleur** ++ (on sait qu'elle favorise les **éliminations** aux substitutions).

Elle est également nécessaire pour les éliminations d'ordre 1

Produit : Passage par un carbocation plan, on obtient majoritairement l'alcène E. → Cette E1 est stéréosélective et non stéréospécifique.

#### 2) E2



Classe du carbone lié au nucléofuge ?  
 Mésonérie ? Effet inductif ?  
 Chaleur  
 Nucléophile ? Base ?  
 Nucléofuge ?  
 Solvant ? (**dans cet ordre**)

**Classe :** carbone 2r

Pas de mésonérie

KOH : **base forte**

Cl : **nucléofuge moyen**

**Pas de solvant**

**Chaleur**

Produit obtenu : La base attaque les protons en antipériplanaire. (Condition ++ d'une E2). On n'obtient pas forcément un alcène E, cela dépend des conditions de départ. Ici néanmoins, les conditions initiales sont bonnes. → Alcène E.

La classe du substrat : si primaire → ordre 2 ; si tertiaire → ordre 1  
 La force du nucléophile ou de la base : si le réactif est fort → ordre 2 (SN2/E2)  
 La force du nucléofuge : si le nucléofuge est fort → ordre 1 (SN1/E1)  
 Les solvants : les protiques favorisent l'ordre 1 ; ceux aprotiques l'ordre 2  
 La température élevée favorisera préférentiellement les éliminations plutôt que les substitutions.