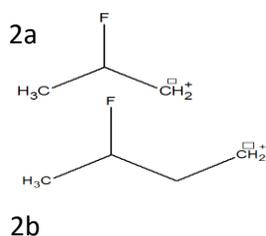
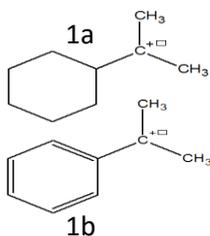


- I) Stabilité des intermédiaires + A/B
- II) Substitutions nucléophiles (SN)
- III) Eliminations

I) Stabilité des intermédiaires + A/B

1) Stabilité des carbocations :



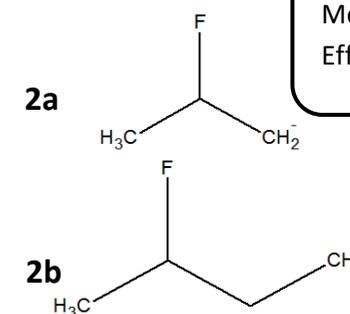
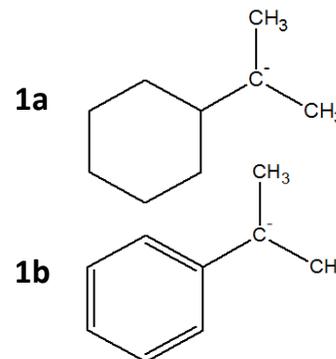
Classe du carbocation ?
Mésomérie ?
Effet inductif ?

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.
 $\rightarrow a > b$

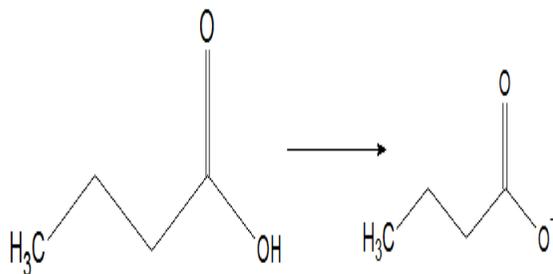


3) Force des acides :

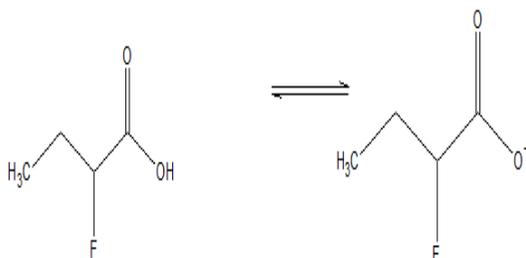
pKa ?
 Classe de la base conjuguée ?
 Mésonérie ?
 Effet inductif ?

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.



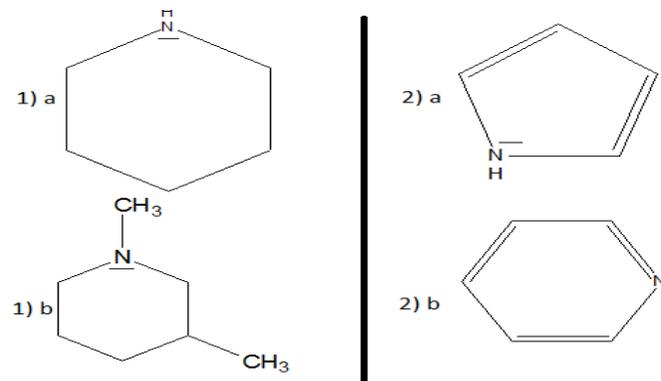
Ex 2 : Classe : 1R (1 I+) Fluor : atome très électronégatif qui, lié au carbone induit un effet inductif attracteur I- (= qui attire les électrons vers lui et diminue la densité e- de la base). La base est alors + stable. → Alcool 2>A1 (= Base B1>B2)

4) Force des bases :

pKa ?
 Classe de la base ?
 Mésonérie ?
 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 électroniques de la base (**sp³>sp²... I+**) vont **augmenter la basicité** du composé.



1a :

amine 2r, 2 I+ hybridé sp³. Pas de mésomérie.

1b : amine 3r, 3 I+ hybridé sp³. Pas de mésomérie.

L'amine tertiaire sera donc + enrichie en électrons que l'amine 2r. → 1a<1b

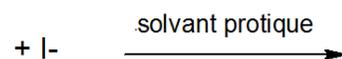
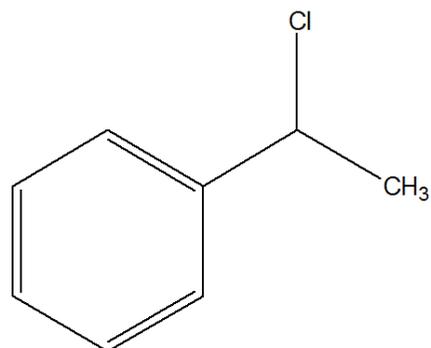
2a : amine 2r, 2I+, hybridé sp² déloc. Doublet Impliqué dans une mésomérie continue : $\pi\sigma\pi\sigma\pi$. L'amine donne son e-.

2b : amine 2r, 2I+, hybridé sp² 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 2r

Mésomérie donneuse M⁺ stabilisant un possible carbocation (en défaut de charge)

→ On penche déjà pour une SN1

I⁻ : bon **nucléophile**

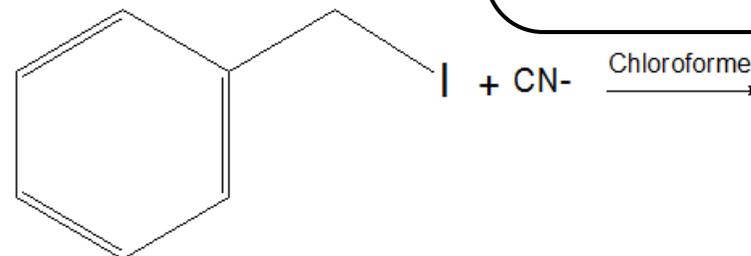
Cl : moyen **nucléofuge**

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 1r +++ (on sait déjà que c'est une réaction d'ordre 2)

Mésomérie donneuse M⁺ stabilisant un possible carbocation (en défaut de charge)

→ A notre niveau, on considère qu'un C1r ne prend part qu'aux réactions d'ordre 1 (idem C3r que pour l'ordre 1)

CN⁻ : bon **nucléophile**

I⁻ : bon **nucléofuge**

Solvant aprotique : favorise les SN2

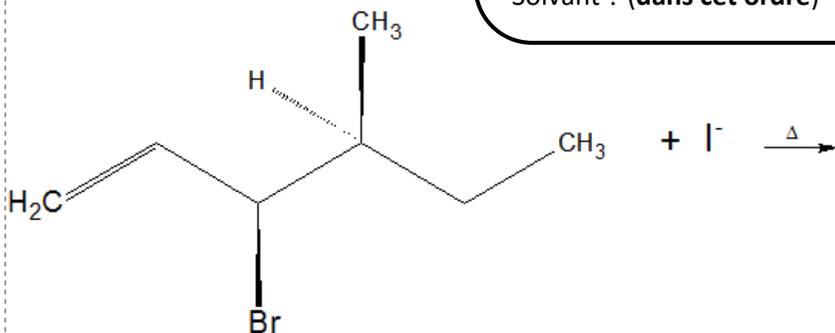
Produit : Pour la SN2 en général, on n'obtient qu'un seul stéréoisomère possible cad celui obtenu lors de l'attaque du nucléofuge en anti sur le centre électrophile. **OR**, ici, le carbone relié initialement au nucléofuge n'étant pas asymétrique (ici, relié à 2H), on n'obtient pas de stéréoisomère.

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



III) Eliminations :

1) E1



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

Classe : carbone 2R

Mésomérie donneuse M+ (π ov) stabilisant un possible carbocation (en défaut de charge)

→ On penche déjà pour un ordre 1

I⁻ : bon **nucléophile** OU **base faible**

Br : bon **nucléofuge**

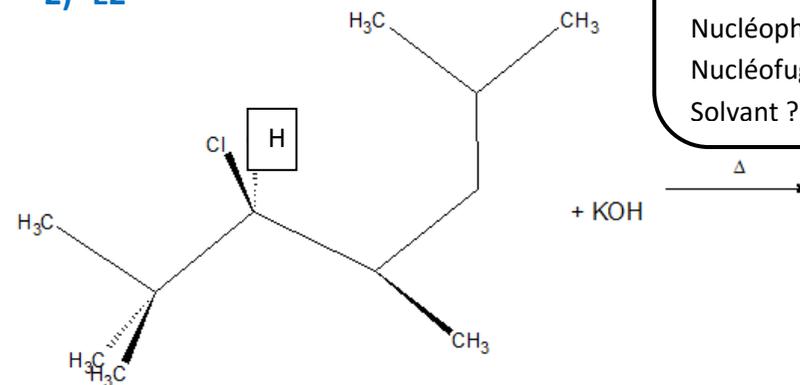
Pas de solvant

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 ?
Mésomérie ? Effet inductif ?
Chaleur
Nucléophile ? Base ?
Nucléofuge ?
Solvant ? (**dans cet ordre**)

Classe : carbone 2r

Pas de mésomérie

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.