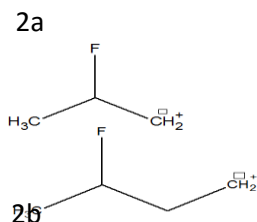
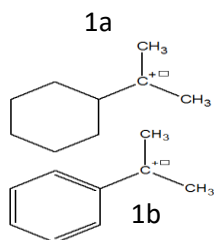


- I) Cinétique et thermodynamique
- II) Réactivité
- III) Substitutions nucléophiles (SN)
- IV) Eliminations

I) Stabilité des intermédiaires + A/B

1) Stabilité des carbocations :



Classe du carbocation ?
Mésomérie ?
Effet inductif ?

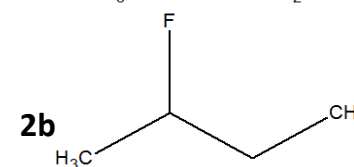
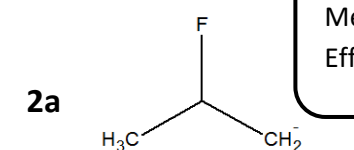
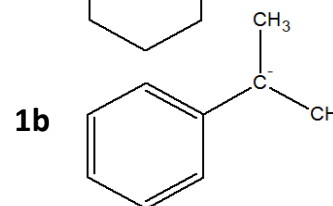
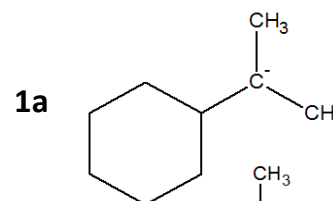
Rappel :

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 → 3 effets inductifs donneurs, pas de mésomérie
1b : même classe, mêmes effets I+, Mésomérie donneuse M+.
→ 1 : b > a

2a : carbocation 1r → 1 I+ (grpt alkyl) ; F électronégatif : I- déstabilisant
2b : même classe, mêmes I+ ; mais I- atténué par la distance
→ 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 → 3 I+ déstabilisants, pas de mésomérie
1b : même classe, mêmes I+, mésomérie M+ donneuse déstabilisants
→ a > b

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

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

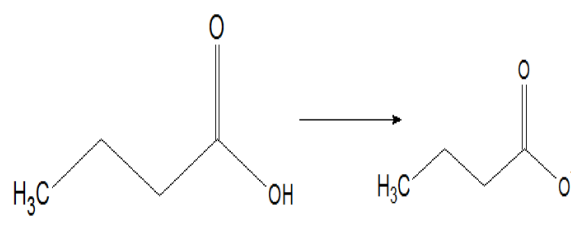


3) Stabilité des acides :

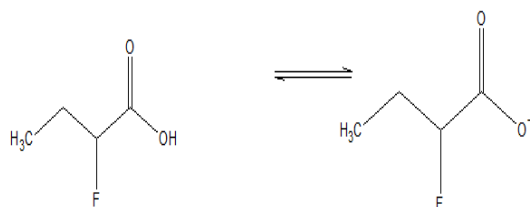
Rappel :

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.

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



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.



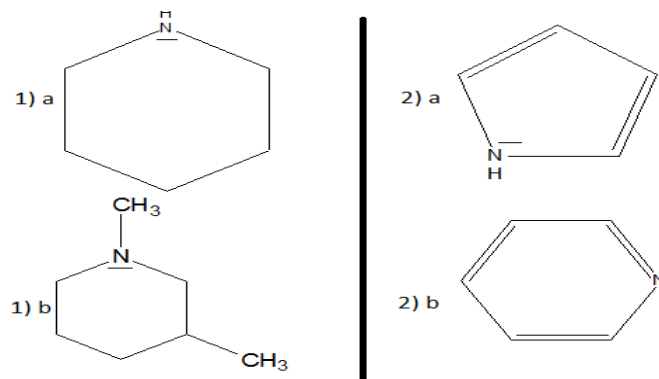
Ex 2 : Classe : 1R (1 I+) Fluor : atome très électronégatif qui, lié au carbone induit un effet inductif attracteur I- (= qui attire les électrons vers lui et diminue la densité e- de la base). La base est alors + stable.
→ Alcool 2>A1 (= Base B1>B2)

4) Stabilité des bases :

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 (**sp³>sp²... I+..**) vont **augmenter la basicité** du composé.

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



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

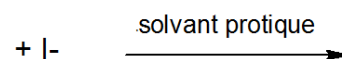
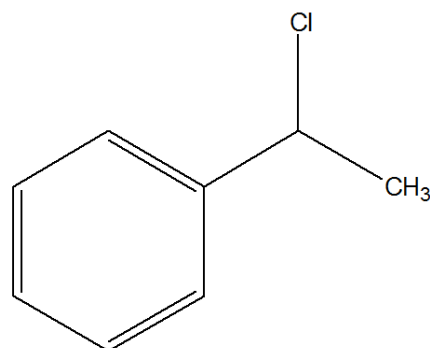
2a : amine 2r, 2I+, hybridé sp² déloc. Doublet Impliqué dans une mésomérie continue : $\sigma\pi\sigma\pi\sigma\pi$.

2b : amine 2r, 2I+, hybridé sp² loc. Les électrons de la base ne sont donc pas délocalisés. M+. La base reste donc enrichie en électrons.
→ 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^r

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

→ On penche déjà pour une SN1

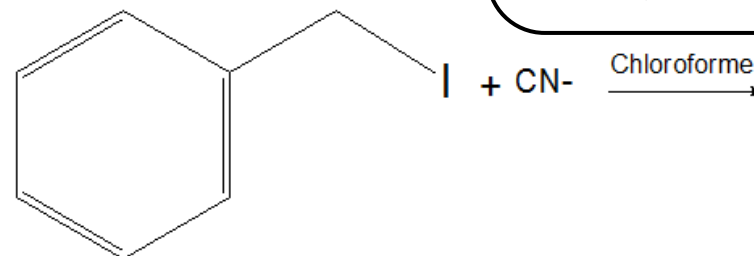
I⁻ : bon **nucléophile**

Cl : moyen **nucléofuge**

Solvant protique : favorise les SN1

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

2) SN2



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

Classe : carbone 1^r +++ (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 C1^r ne prend part qu'aux réactions d'ordre 1 (idem C3^r que pour l'ordre 1)

CN⁻ : bon **nucléophile**

I⁻ : bon **nucléofuge**

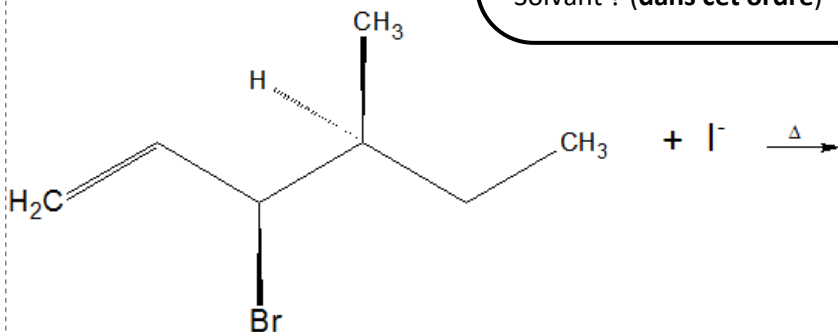
Solvant aprotique : favorise les SN2

Produit : Pour la SN2, 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, on n'obtient pas de stéréoisomère.



III) Eliminations :

1) E1



Classe : carbone 2R

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

→ On penche déjà pour un ordre SN1

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

Br : bon **nucléofuge**

Pas de solvant

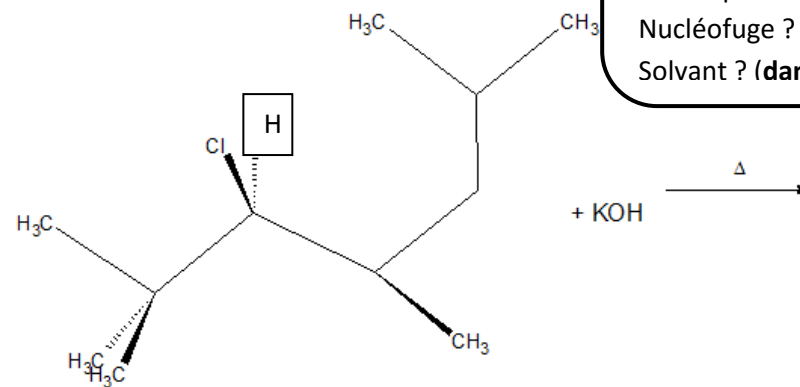
Chaleur ++ (on sait qu'elle favorise les **éliminations** aux **substitutions**.)

Elle est également nécessaire pour les éliminations d'ordre 1)

Produit : Passage par un carbocation plan, on obtient ensuite l'alcène E majoritairement.

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

2) E2



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.

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

