



## 1. QUALIFICATION D'UNE SÉLECTIVITÉ.

1 - Régiosélectivité.

2 - Régiosélectivité (possibilité d'addition du nucléophile organométallique sur la cétone)  
(addition 1,2 vs 1,4 : voir + loin).

Stéréosélectivité (2 C\* formés mais seulement le produit avec R et H de même côté du plan défini par le doubleur C=C sont obtenus).

3 - Stéréosélectivité (seul le produit correspondant à l'addition de H par la face convexe du plan C=C est obtenu).  
1 nouveau C\* formé mais une seule configuration obtenue.

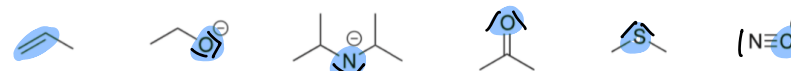
(éventuellement chimiosélectivité : ester et cycle avec non hydrogéné)

4 - Chimiosélectivité (aldéhyde et cétone hydrogénés mais pas l'ester).

## 2. REACTIVITE ET SYMBOLISME.

### Sites nucléophiles

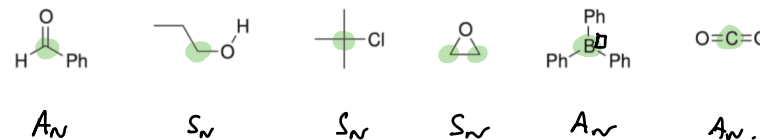
doublets  $\pi$   
doublets non liés.



### Sites électrophiles

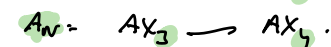
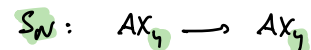
Sites lacunaires.

Sites appauvris en électrons car liés à 1 atome + électro-négatif.

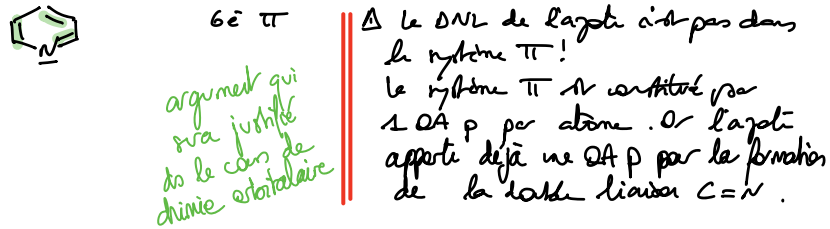
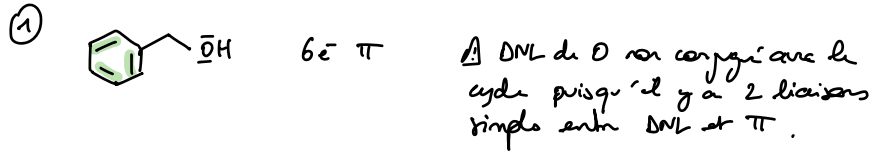


selon le caractère saturé ( $AX_3$  par un atome de carbone) ou insaturé ( $AX_2$  ou  $AX_1$  par carbone), ces sites électrophiles subissent ds :

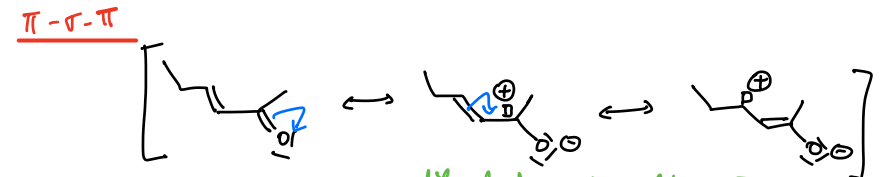
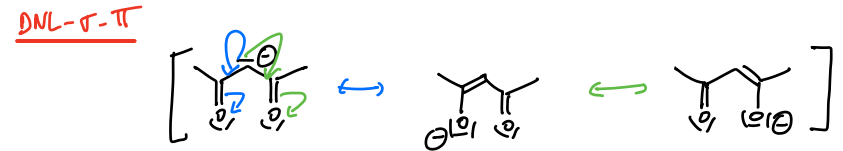
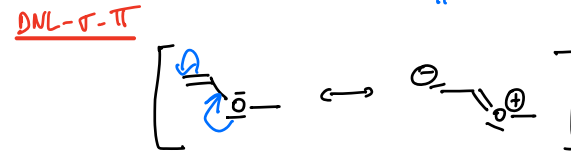
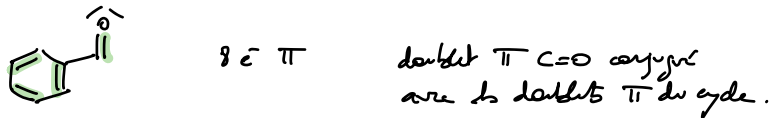
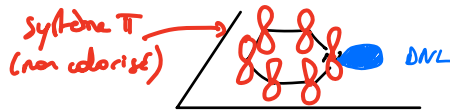
- substitutions si site saturé
- additions si site insaturé.



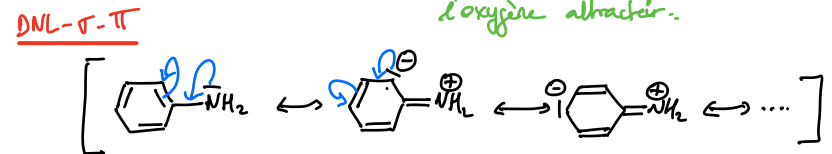
## 2 - ECRITURE DE FORMULES RESONANTES.



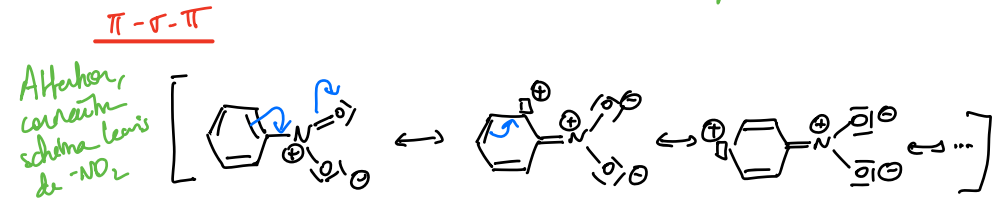
DNL agite et ici inscrit dans le plan moléculaire.



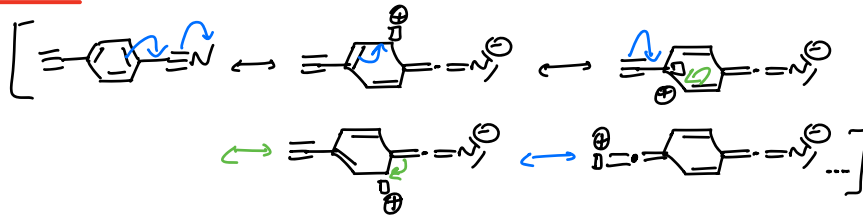
*délocalisation du système  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$  vers l'oxygène attracteur.*



*DNL agite = vite donneur  $\Rightarrow$  délocalisation à partir du site donneur.*

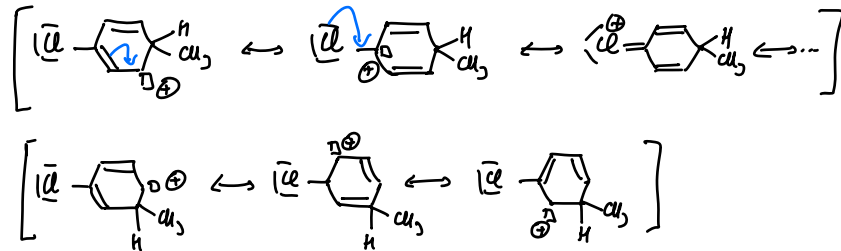


$\pi-\sigma-\pi$



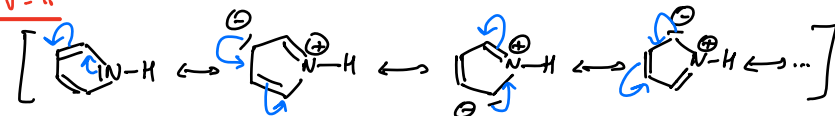
Délocalisation vers l'azote attracteur.

$\pi-\sigma$ -laine



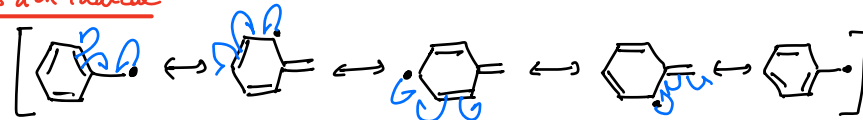
Dans le premier de ces carbocates, la laine se trouve au pied du chlorure (effet +M), ce qui n'arrive jamais dans l'autre cas. Le premier carbocation n'est pas stabilisé.

DNL- $\sigma$ - $\pi$



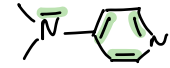
Délocalisation à partir de DNL de l'azote

Cas d'un radical



Dans le cas des radicaux, des flèches mono-harpon servent à modéliser la délocalisation d' $e^-$  célibataires  
 ↪ doublet    ↪  $e^-$  seul.

③

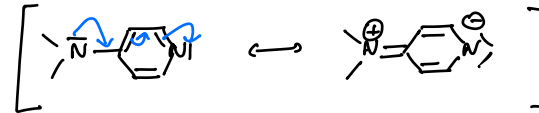


$2e^- \pi$

(Ne pas comptabiliser DNL de l'atome d'azote inscrit dans le cycle : celui-ci participe déjà au système  $\pi$  par un OA p, ce qui se manifeste sur le schéma par liaison C=N)

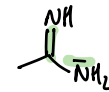
DNL- $\sigma$ - $\pi$

(El se limitait à une formule métrique montrant la différence de charge sur les 2 atomes d'azote)



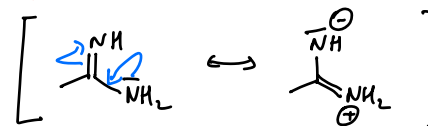
Azote de gauche : charge partielle  $\delta^+$   
DNL non localisé

Azote de droite : charge partielle  $\delta^-$  ) nité + nucléophil.



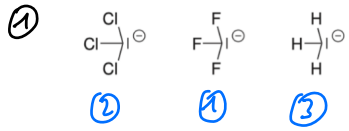
$2e^- \pi$

DNL- $\sigma$ - $\pi$



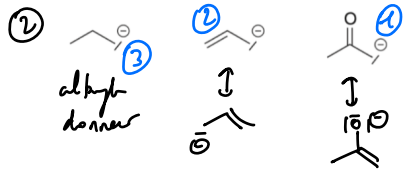
Le site nucléophile est l'atome d'azote du haut.

#### 4. STABILISATION D'INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS.

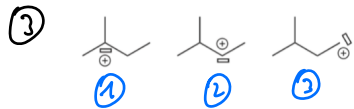


Pas de délocalisation.  
 Seul effet à choisir = effet inductif.  
 dont l'intensité est liée à  
 la différence d'électronégativité.  
 $\chi_F > \chi_{Cl} > \chi_H$ .

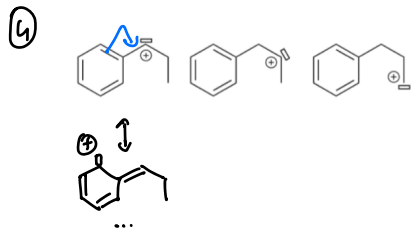
le groupe des 3 atomes de fluor est efficace pour diminuer la charge négative du carbone central en tirant cette charge vers les 3 atomes de fluor et le carbone.



Les carbocations sujets à une délocalisation sont stabilisés. (répartition de la charge négative sur plusieurs sites) le dernier est également stabilisé car la charge négative est portée par O ( $\chi_O > \chi_C$ ) dans une formule résonance.



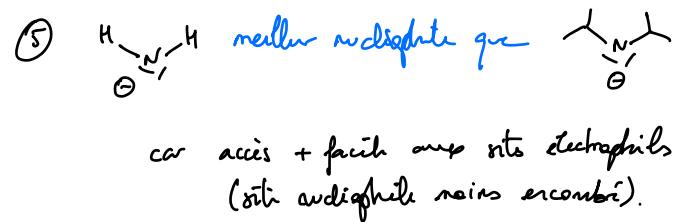
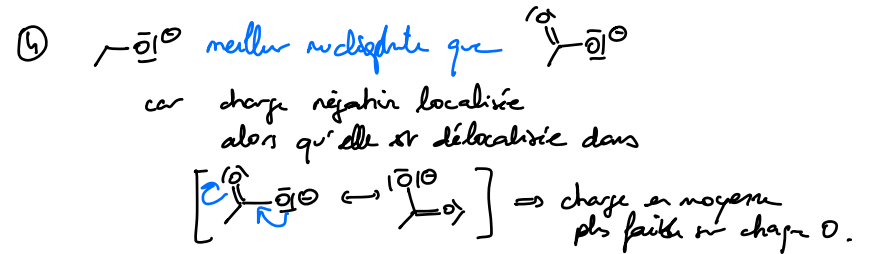
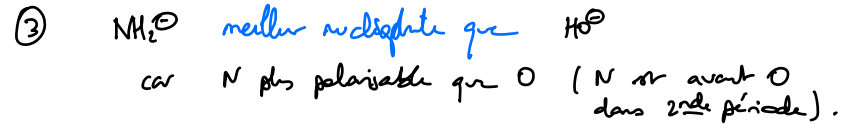
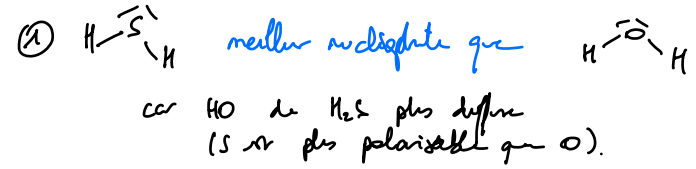
Pas de délocalisation.  
 Les groupes alkyles sont donneurs par hyperconjugaison.



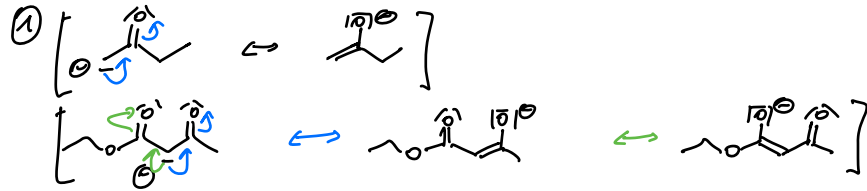
un seul carbocation est stabilisé par délocalisation. c'est donc le plus stable.  
 Et parmi les 2 autres, il reste à comparer le nombre de groupes alkyles donneurs par hyperconjugaison.

#### 5. NUCLÉOPHILIE COMPARÉE.

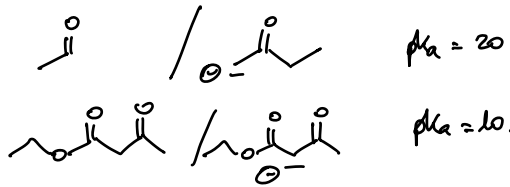
Les nucléophiles les plus forts sont - polarisables (Orb + diffus donc meilleur recouvrement)  
 - chargés négativement.  
 - accessibles.



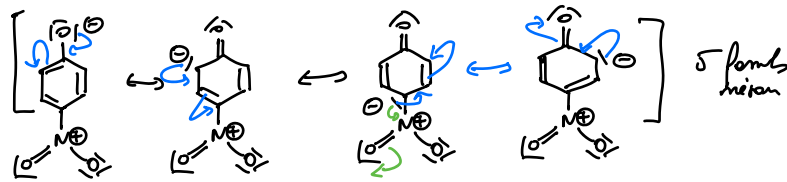
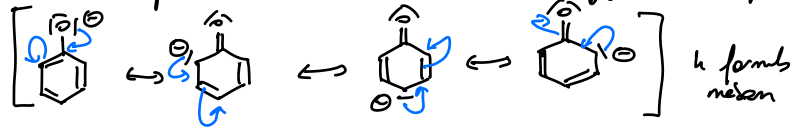
## 6. MODULATION DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES.



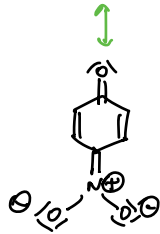
seconde base + stabilisée (charge plus délocalisée)  
 → acide conjugué + fort.



② Etudions / Comparons la stabilisation de bases conjuguées de ces phénols.



délocalisation supplémentaire quand le BNL sur C. Ar positionné au pied du groupe nitro  $\text{NO}_2$



base conjuguée plus stabilisée qu'avec le phénol  
 ⇒ acide + fort.  
 →  $\text{pKa}$  + faible.

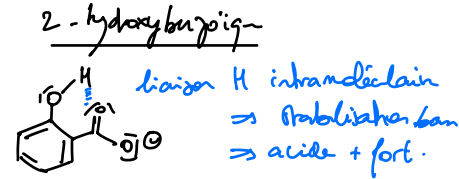
Pr le 3<sup>ème</sup> cas, on remarque que les groupes nitro  $\text{NO}_2$  sont positionnés sur les 3 sites pouvant accueillir le BNL.

⇒ 7 formes méson.

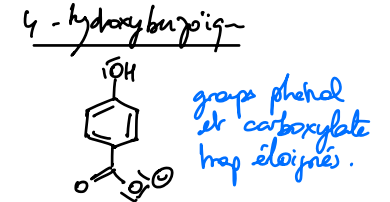
⇒ stabilisation accrue de la base conj.

⇒ acidité encore + forte.

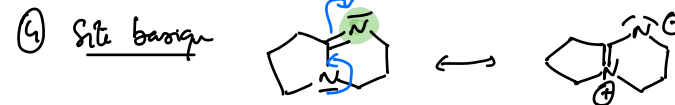
③ Base conjuguée des acides



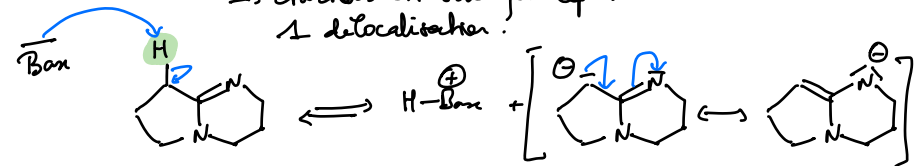
$\text{pKa} = 3,0$



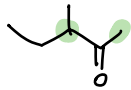
$\text{pKa} = 4,5$



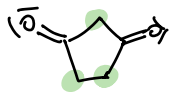
Site acide le site Ar d'abord + acide que la base conjuguée Ar stabilisée par délocalisation.  
 ⇒ cherchons un site qui déprotoné conduira à 1 délocalisation.



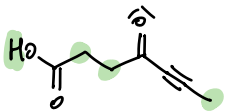
## 7- IDENTIFICATION D'HYDROGENES LABILES.



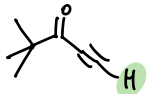
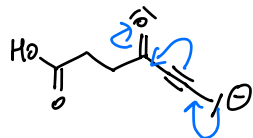
dans les 2 cas, la base conjuguée présente 1 délocalisation.



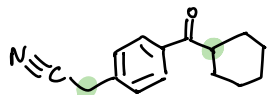
site central + alpha car double délocalisation dans la base conjuguée



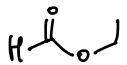
H d'acide carboxy pKa ~ 5.  
H en "alpha" d'un group électro attracteur pKa ~ 2  
H en alpha de la triple liaison : sa perte génère une stabilisation par délocalisation (BVL - sigma - pi)



H d'un alcène vrai (≠ du cas précédent).  
Acidité liée à 1 électroaffinité particulière des C digonaux.

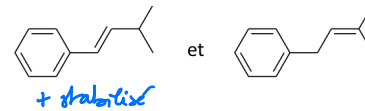


H en alpha du groupe nitrile et du cycle arom.  
→ délocalisation dans base conj.  
H en alpha carbonyle : idem.

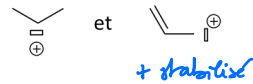


Aucun H labile : pas de délocalisation dans les éventuels bases conjugués.

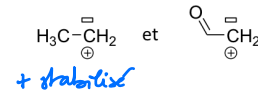
## 9- COMPARAISON DE STABILISATIONS.



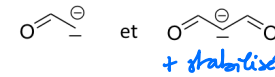
comparaison de la double liaison C=C.



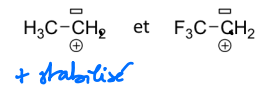
comparaison : délocalisation de la charge. (l'autre n'est stabilisé qu'en part hyperconjugaison).



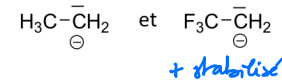
le second carbocation est particulièrement déstabilisé car le site lacunaire se trouve au pied d'un group carbonyle attracteur



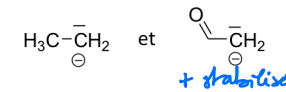
délocalisation de la charge négative vers 2 carbonyles contra 1.



le second carbocation est très déstabilisé par le group -CF<sub>3</sub> très attracteur sur le plan inductif.



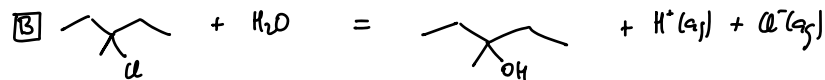
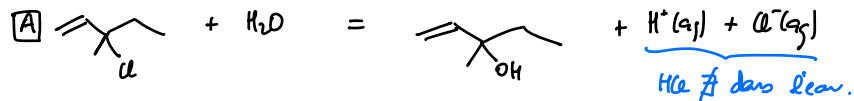
l'autre fois, le group -CF<sub>3</sub> absorbe une partie de la charge négative alors que -CH<sub>3</sub> donneur par hyperconjugaison la renforce.



Délocalisation de la charge négative alors que -CH<sub>3</sub> donneur par hyperconjugaison la renforce.

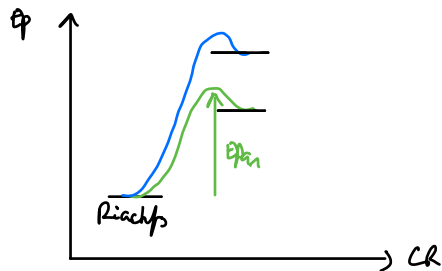
## 9 - HYDROLYSE PAR S<sub>N</sub>1.

① Hydrolyse = remplacement du chlorure par un groupe hydroxyle.

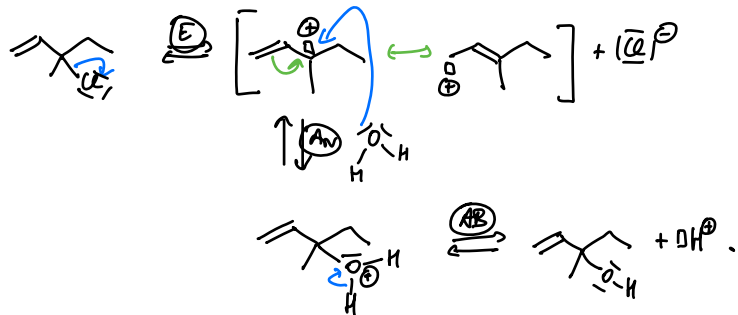


Cette réaction tend à augmenter la conductivité du milieu en augmentant la quantité de matière d'ions  $\Rightarrow$  conductivimétrie.

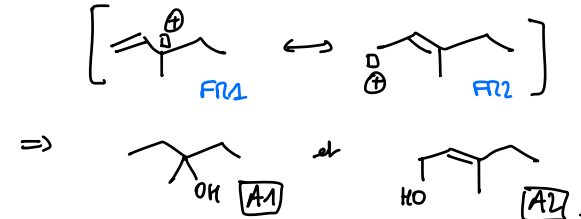
② Le mécanisme de la S<sub>N</sub>1 admet par ECD la formation du carbocation. Celui formé à partir de A se stabilise par délocalisation : il est + bas en énergie. L'ET de transition tardif de cette étape d'ionisation est atteint + facilement (postulat de Hammond).



$E_{pa1} \gg E_{pa2}$   
 $\Rightarrow k_1 \ll k_2$   
 $\Rightarrow$  (1) est d'E2.



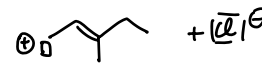
③ Le carbocation issu de A étant le siège d'une délocalisation, deux sites électrophiles sont susceptibles de recevoir le nucléophile.



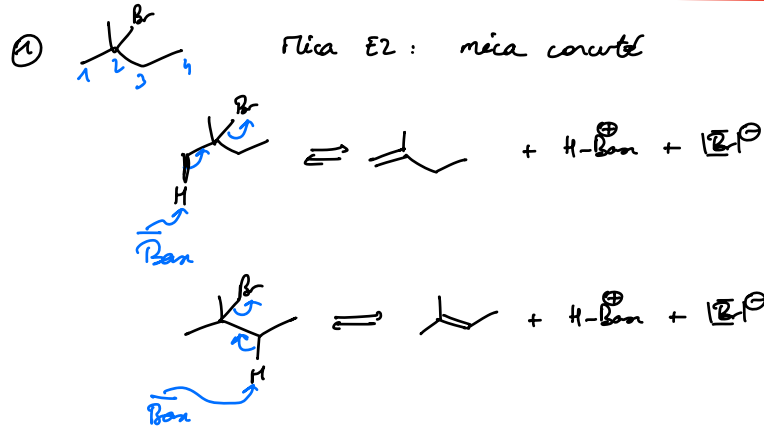
On peut supposer que la forme résonante F112 est plus représentative du carbocation que F122 (3 substituents donneurs contre 1 seul pour F122)  $\Rightarrow$  attribution A1 majoritaire et A2 minoritaire.

④

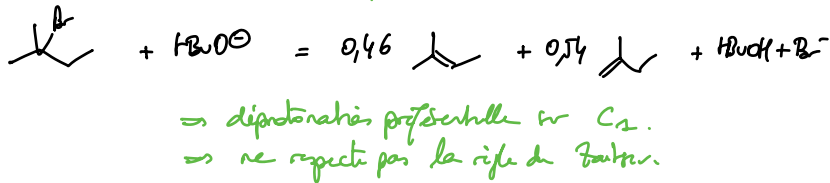
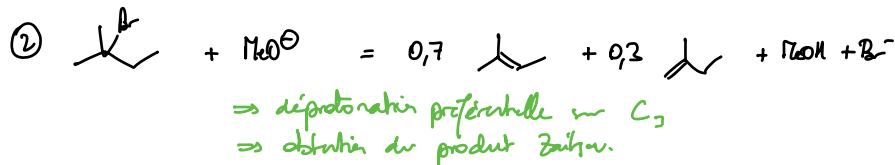
conduisant au même carbocation après détachement du chlorure.  $\Rightarrow$  mêmes produits.



## 10 - ELIMINATION PAR LE MECANISME REACTIONNEL E2.



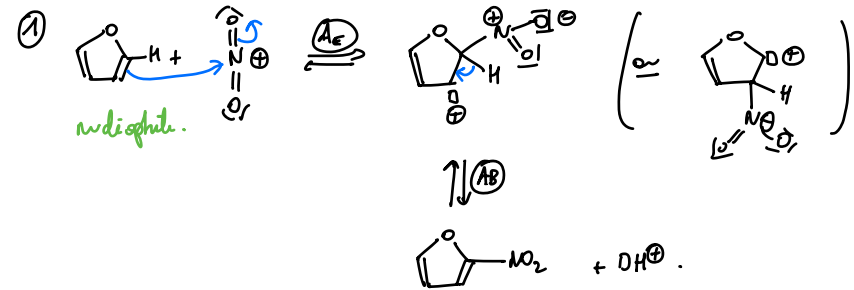
Pas de configurations Z/E dans les produits (à chaque pas, un des atomes de carbone de la double liaison est obtenu par 2 atomes ou groupes d'atomes identiques).



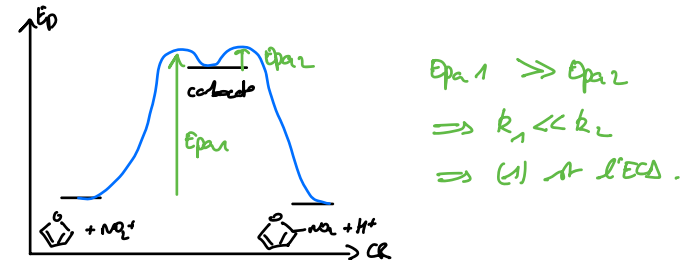
Ceci prouve que le  $\text{R}^{\ominus}$  n'est pas sous contrôle stérique, sinon le produit majoré serait le même dans les 2 cas, c'est-à-dire le + stable.

$\text{tBuO}^{\ominus}$  n'est pas une base forte très encombrée :  $\text{+} \text{O}^{\ominus}$   
 Son approche sur  $\text{C}_3$  n'est pas difficile: le produit de cette voie de déprotonation s'accumule donc vite dans le milieu.

## 11 - NITRATION D'UN COMPOSE AROMATIQUE.



② a) le carbocation n'est haut en énergie malgré la délocalisation électronique qui le stabilise. Sa formation n'est l'ECS.

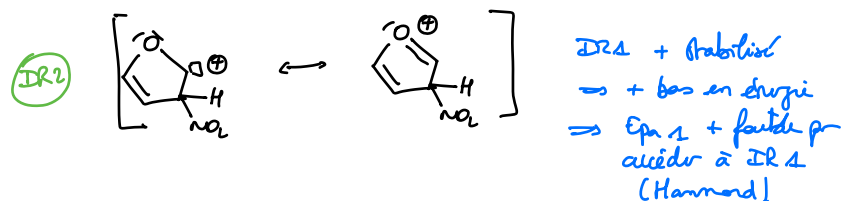
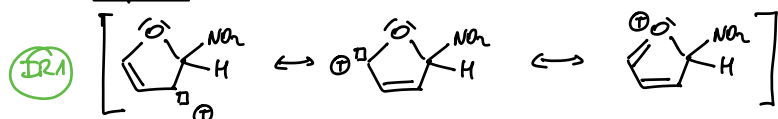


C'est bien l'étape durant laquelle se joue la régiosélectivité car la question n'est pas celle du lieu de fixation de  $\text{NO}_2^{\oplus}$ , fixation qui entraîne la formation du carbocation.



b) Le chemin réactionnel énergétiquement favorisé est celui passant par l'état de transition le plus bas en énergie. La structure du complexe activé étant inconnue, l'identification du chemin le + bas se fera par la comparaison des structures des carbocations (postulat de Hammond par l'ECO avec ET tardif)

2 options



Le produit majoritaire sous contrôle cinétique est le + vite formé, donc le + facile à former lors de l'ECO.  
 ⇒ c'est le produit issu du carbocation IR1.