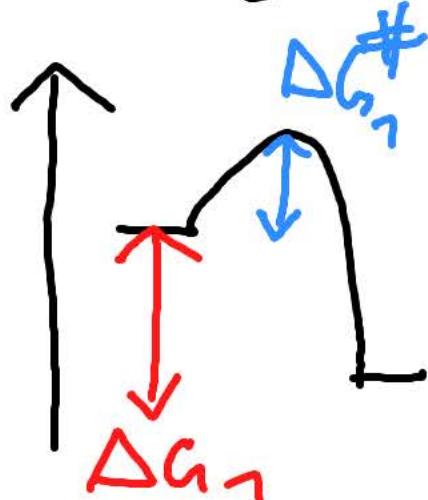


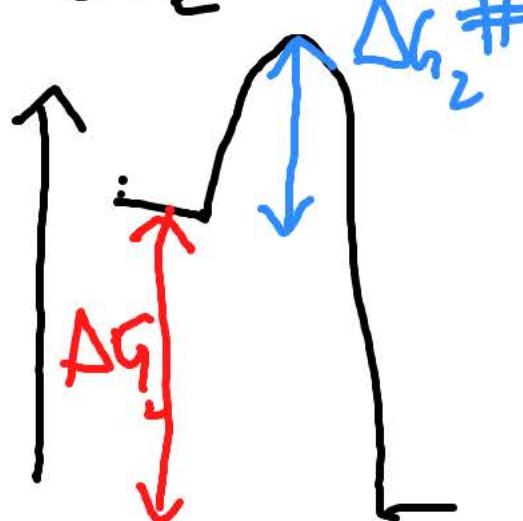
basicité vs nucléophilie



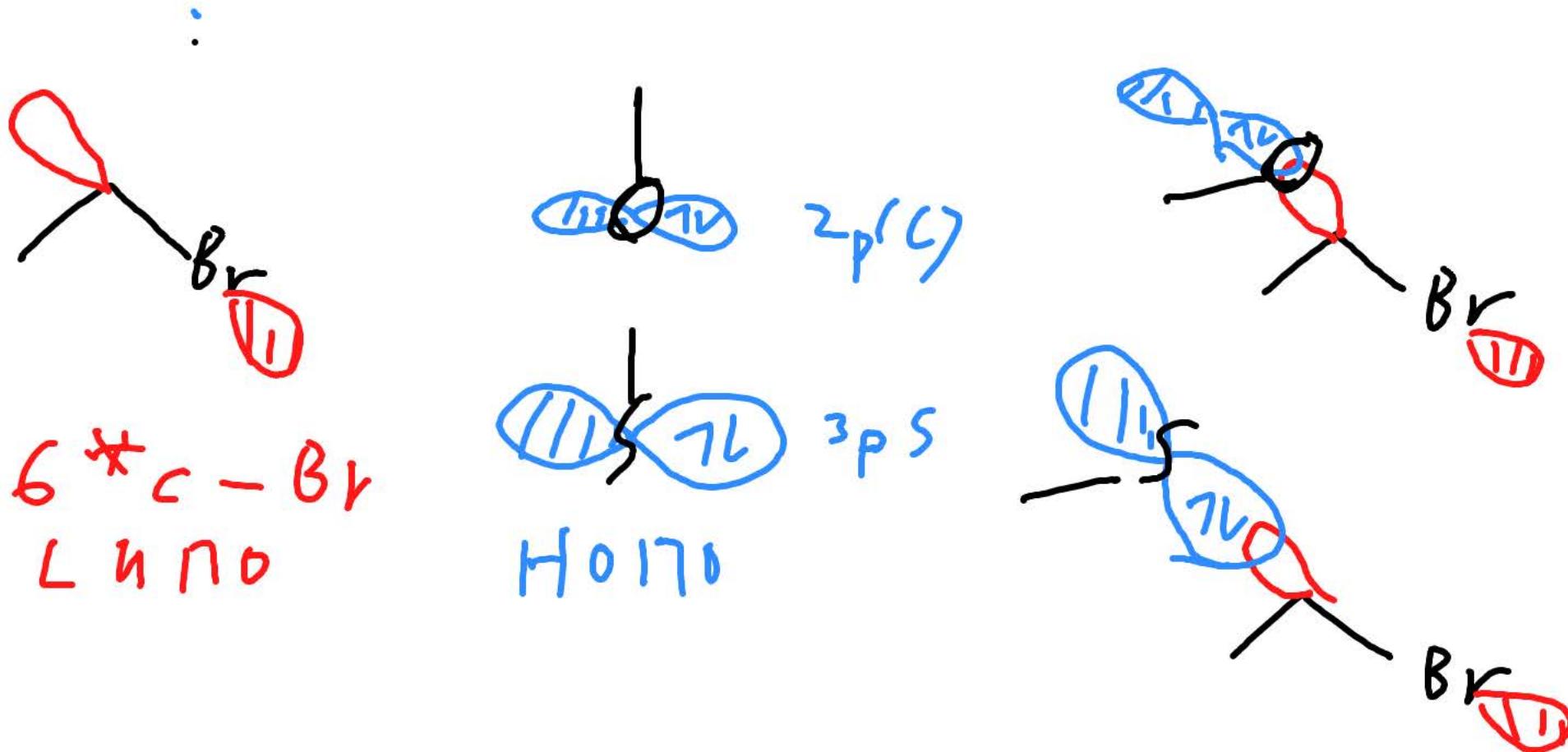
$\text{S}^- \text{Ne}$ PkAH = 8



$\text{O}^- \text{Ne}$ PkAH = 16, on s'attend: $k_2 > k_1$
mais on mesure le contraire! $k_1 > k_2$



la réaction moins favorable est plus rapide!



Avec le souffre, les orbitales sont plus étendues, meilleures superpositions, l'énergie de l'état de transition diminue et la réaction accélère

effets du solvant

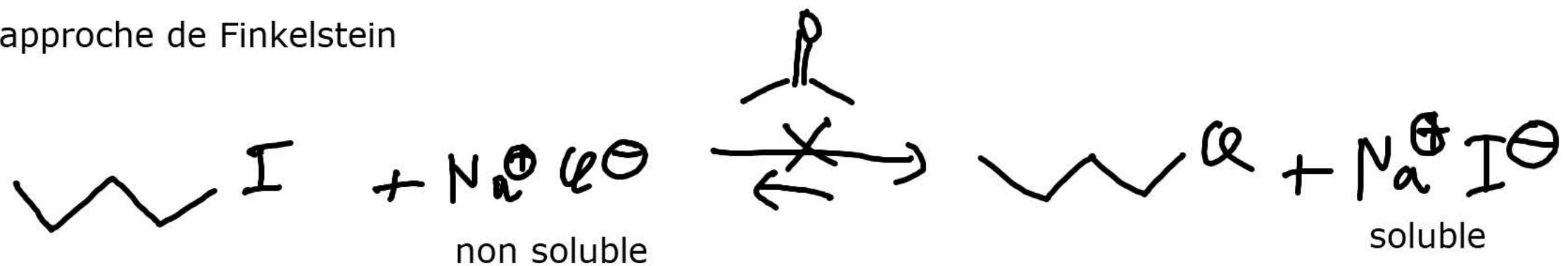


Solvant	k	acétone	1'500'000
methanol	1		
formamide	12, 5		
dimethylformamide (DMF)			1'200'000

synthèse des iodures



approche de Finkelstein



principe de Le Chatelier "on pousse la réaction en enlevant un réactif"

comparaison base/nucléophilie vs base/groupe partant

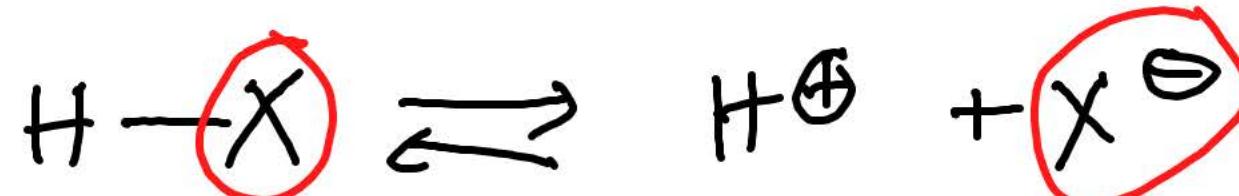
comparaison base/nucléophilie vs base/groupe partant



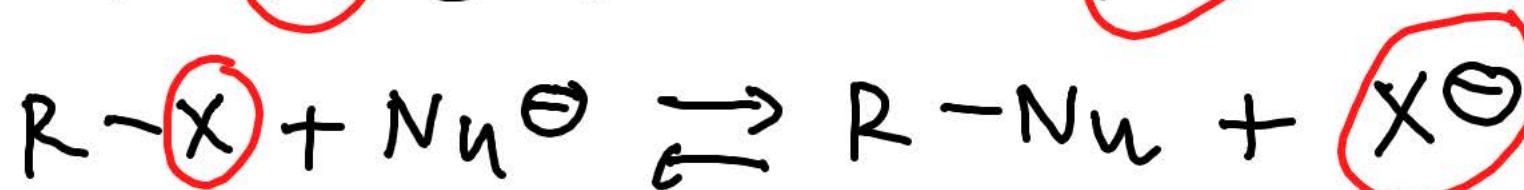
comparaison
base/nucléophilie



comparaison pas idéal
car R différent de H

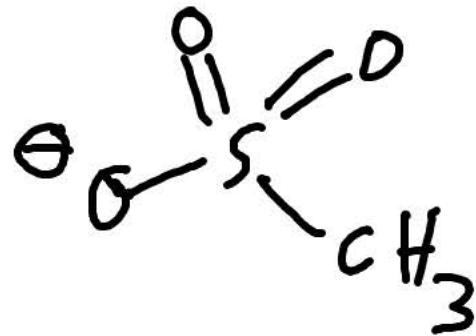


comparaison groupe
partant/base

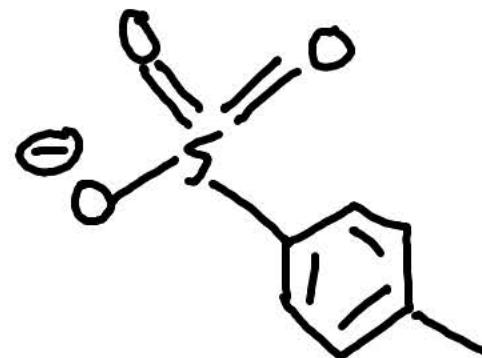


bonne comparaison: car la structure du groupe partant est identique à la structure de la base, excellent corrélation

importants groupes partants dérivés de l'acide sulfurique



mésylate, OMs



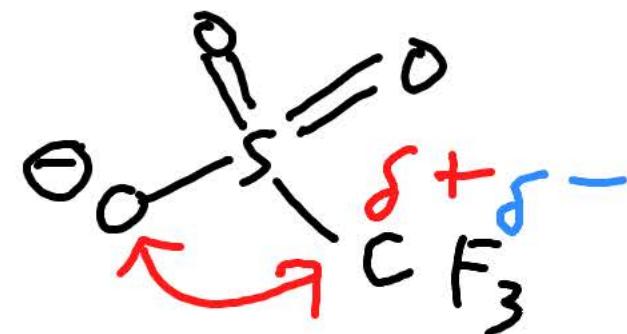
tosylate, OTs

même réactivité

plus économique
en atome

plus cristallin
(plus facile à purifier)

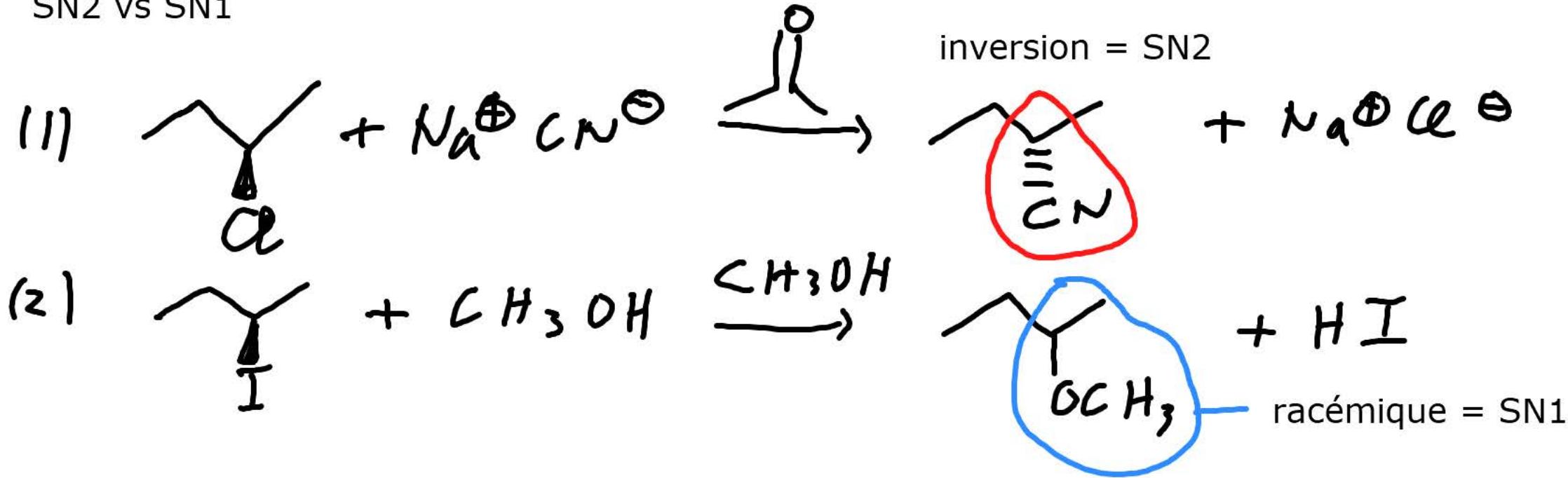
stabilisé par effet inductif
base est plus stable
le groupe partant est meilleur



triflate, OTf

plus réactif

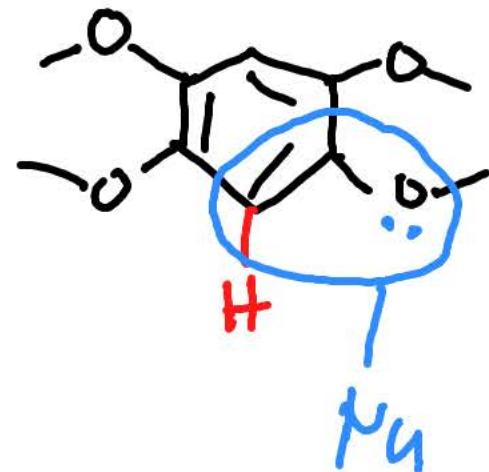
SN2 vs SN1



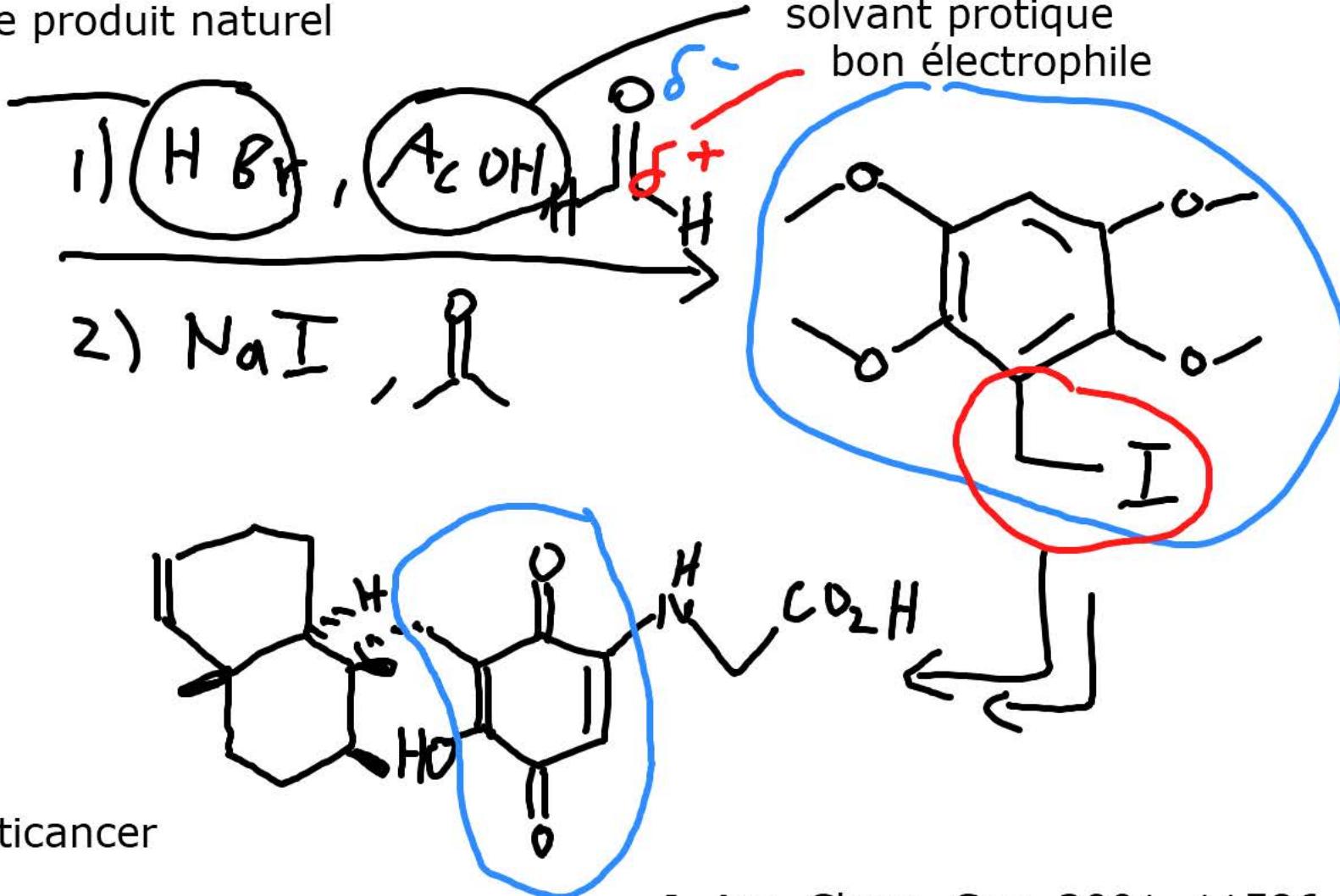
- 1) substrat: secondaire: SN1 ou SN2 (pas de décision)
 - 2) groupe partant: Cl moyen, I est très bon (pas de décision)
 - 3) Nucléophile: CN^- est un bon nucléophile chargé, plutôt SN2
 MeOH = faible nucléophile, favorise plutôt une SN1
 - 4) Solvant: acétone: polaire aprotique, favorise une SN2
 MeOH = polaire protique, favorise une SN1
- Les facteurs 3 et 4 expliquent le résultat observé

SN dans la synthèse de produit naturel

acide fort

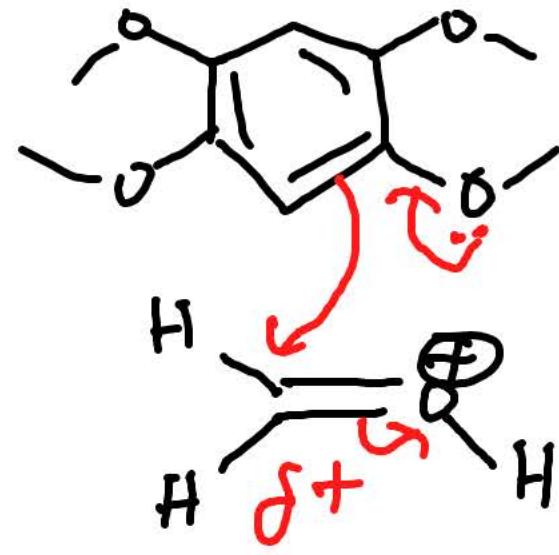


solvant protique
bon électrophile



Nakijiquinone, anticancer

J. Am. Chem. Soc. 2001, 11586.



activé par l'acide

