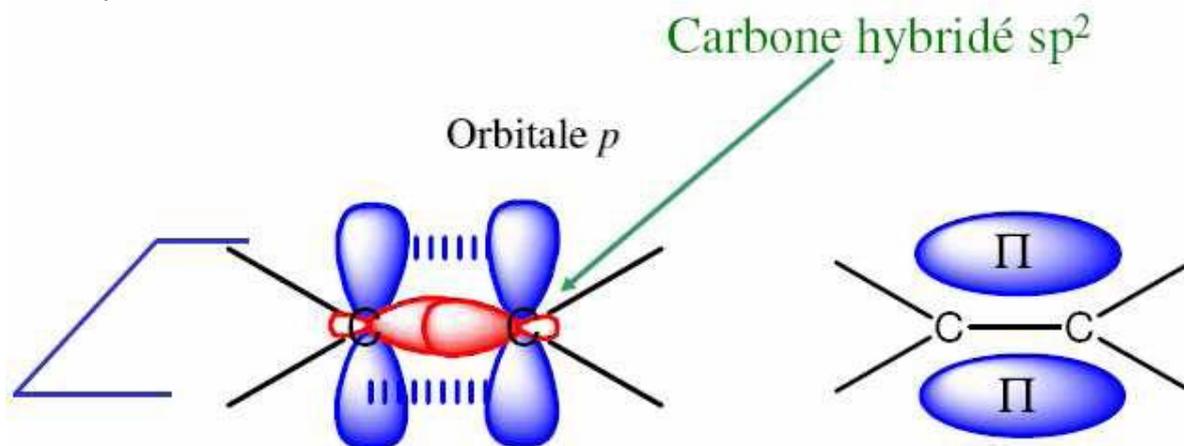


# Réactions d'addition électrophile

## I. INTRODUCTION

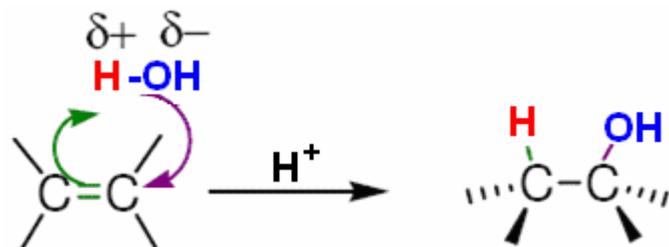
L'addition électrophile est une réaction dans laquelle un alcène (centre riche en électrons) réagit comme nucléophile avec une espèce chimique électrophile (un cation ou une molécule présentant une lacune électronique)

Les alcènes peuvent subir des réactions d'addition (ouverture de la double liaison C=C par rupture de la liaison  $\pi$ ). La liaison  $\pi$  est plus fragile que la liaison  $\sigma$ , c'est un site très réactif, de forte densité électronique. De plus, le nuage électronique de la liaison  $\pi$ , situé au-dessus et au-dessous du plan de la molécule est polarisable et peut réagir avec des espèces électrophiles.

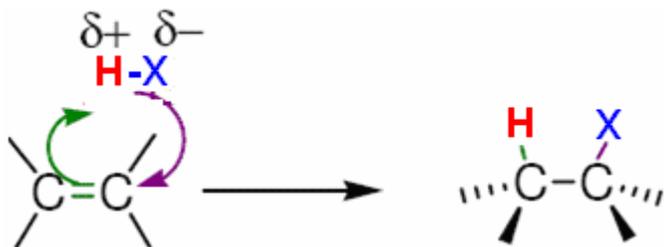


Les principales réactions d'addition électrophile sur les alcènes sont :

○ Réactions d'hydratation :



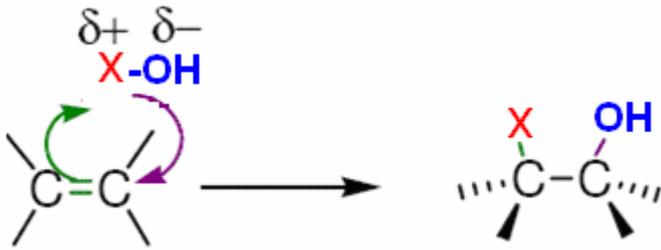
○ Réactions d'hydrohalogénéation :



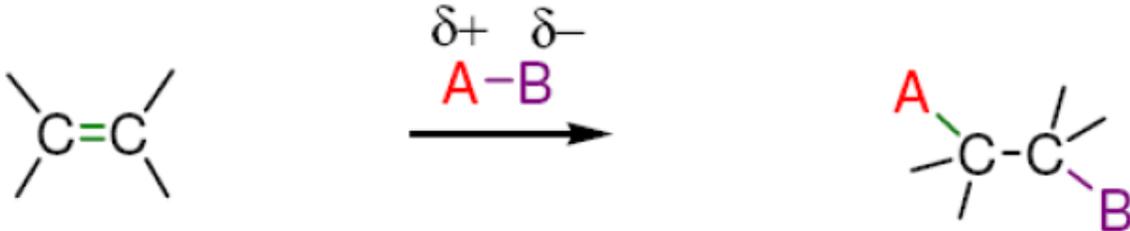
○ Réactions de dihalogénéation :



○ Réactions d'addition d'acides hypohalogénés :

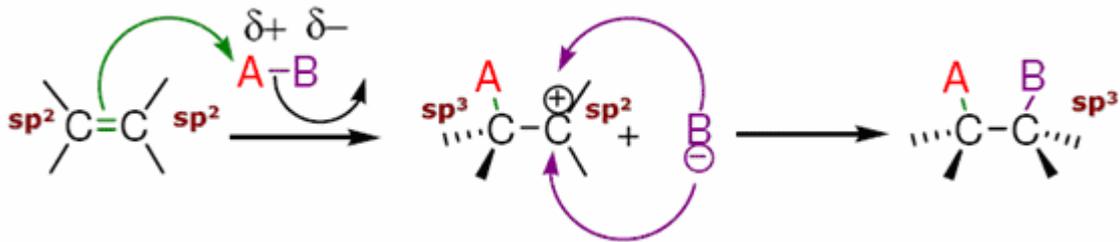


D'une manière générale, le bilan d'une réaction d'addition électrophile s'écrit :



Cette réaction a lieu en 2 étapes :

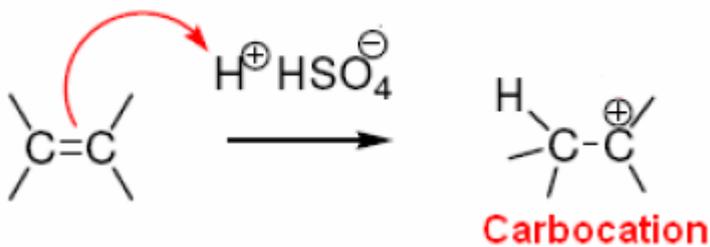
- ✓ Une étape lente qui correspond à l'attaque nucléophile de l'alcène sur le site électrophile du réactif (A-B) : ce qui conduit à la formation d'un intermédiaire réactionnel instable: un **carbocation** plan.
- ✓ Une étape rapide qui correspond à l'attaque du nucléophile B<sup>-</sup> sur le carbocation.



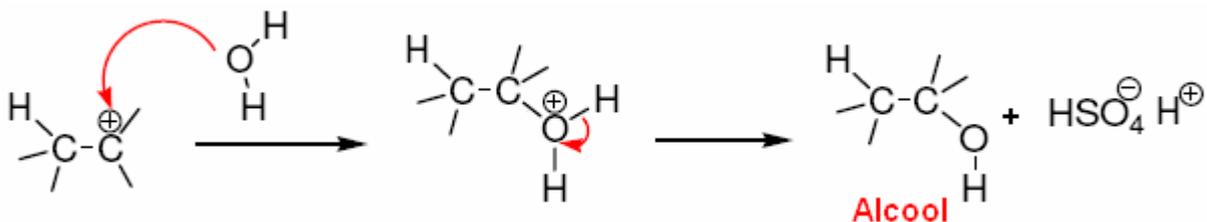
## II. RÉACTIONS D'HYDRATATION SUR LES ALCÈNES

1) **Mécanisme de la réaction** : En présence de catalyseur acide, l'eau peut s'additionner sur les alcènes (hydratation) pour conduire à des alcools :

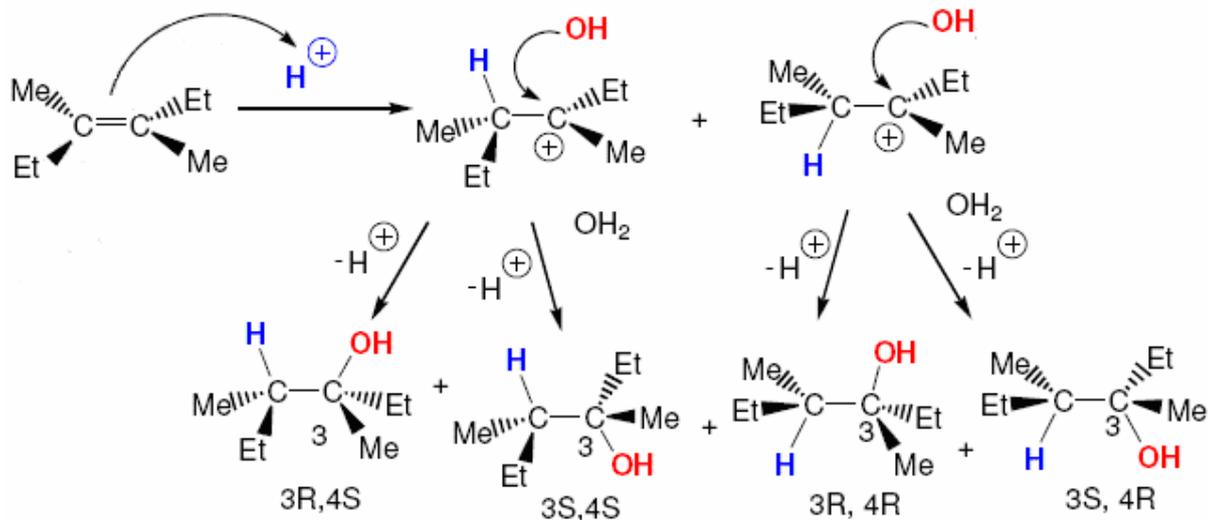
**1<sup>ère</sup> étape** : Formation du carbocation (CC) intermédiaire :



**2<sup>ème</sup> étape** : Le (CC) réagit avec l'eau. La régénération du catalyseur par déprotonation de l'intermédiaire formé, conduit à la formation de l'alcool :



Exemple : (E)-3,4-diméthylhex-3-ène



## 2) Régiosélectivité et Stéréosélectivité :

○ La réaction d'hydratation d'un alcène dissymétrique est **régiosélective**; elle se fait préférentiellement avec fixation de H sur le carbone le moins substitué, de manière à former le carbocation le plus stable : les effets inductifs donneurs des groupements  $\text{CH}_3$  stabilisent le carbocation (**Règle de Markovnikov**).

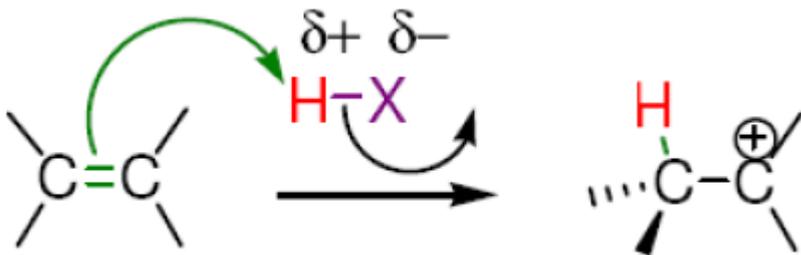
**Règle de Markovnikov**: lors de l'addition électrophile ionique d'un composé  $\text{H}^{\delta+}-\text{A}^{\delta-}$  sur un alcène dissymétrique, H se fixe sur le carbone le moins substitué (le plus hydrogéné).

○ On n'observera aucune **stéréosélectivité** de la réaction car le carbocation pourra être attaqué d'un côté ou de l'autre du plan.

## III. RÉACTIONS D' HYDROHALOGENATION SUR LES ALCÈNES

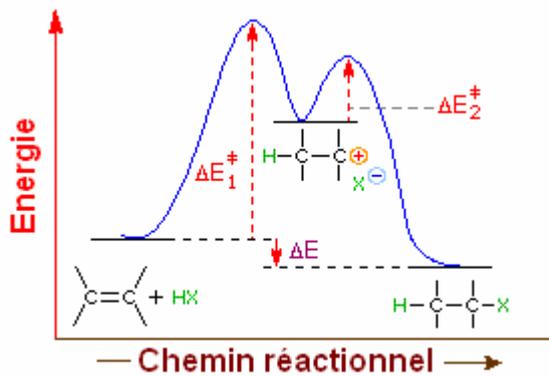
1) **Mécanisme de la réaction** : Les différents acides halohydriques HX (chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique) s'additionnent sur les alcènes pour donner des dérivés monohalogénés.

**1<sup>ère</sup> étape** : L'électrophile  $\text{H}^+$  réagit sur les électrons  $\pi$  de la double liaison pour conduire à un carbocation (CC) intermédiaire :

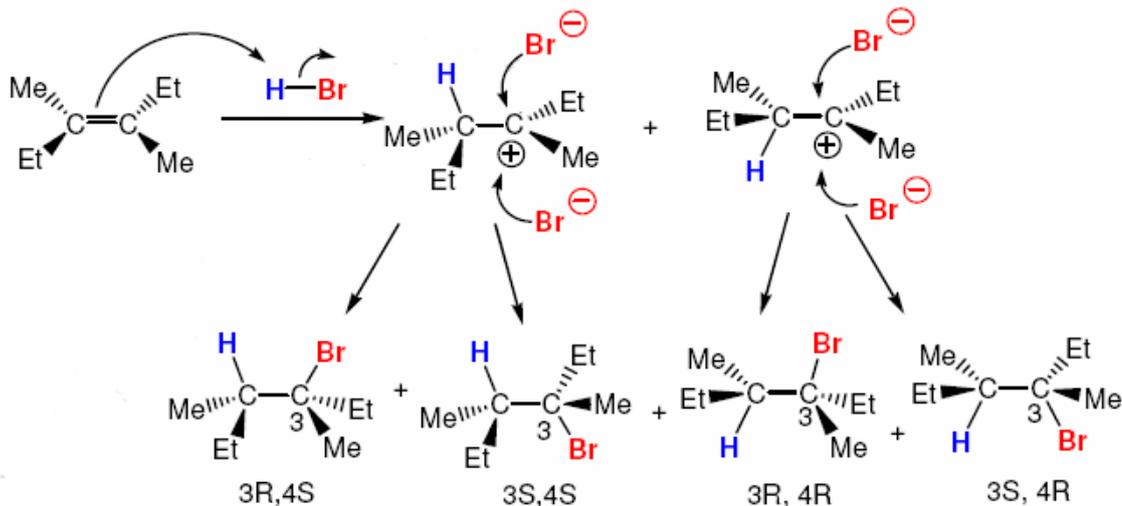


**2<sup>ème</sup> étape** : L'ion halogénure vient alors attaquer le carbocation pour finalement former la molécule halogénée :





Exemple : (E)-3,4-diméthylhex-3-ène



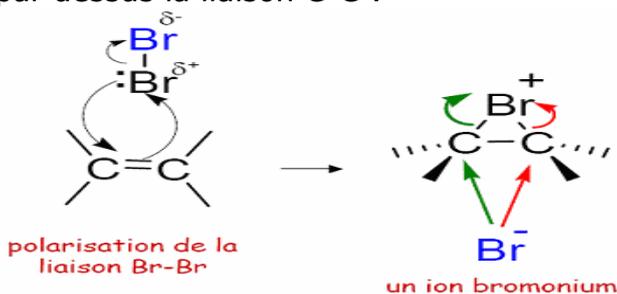
## 2) Régiosélectivité et Stéréosélectivité :

- L'hydrohalogénéation d'un alcène dissymétrique obéit à la règle de Markovnikov, le proton se fixe sur le carbone le moins substitué (le plus hydrogéné) de manière à former le carbocation le plus stable : les effets inductifs donneurs des méthyles stabilisent le carbocation). La réaction est **régiosélective**.
- On obtient tous les stéréoisomères possibles. La réaction est **nonstéréosélective**.
- On obtient les mêmes isomères de configuration à partir du (Z)-3,4-diméthylhex-3-ène : la réaction est **non-stéréospécifique**.

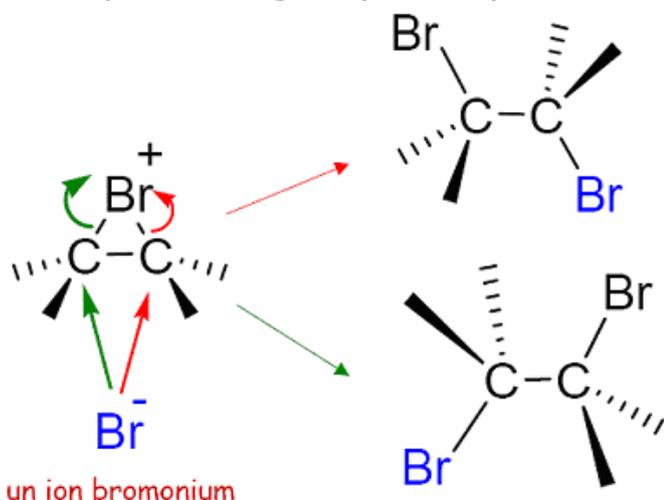
## IV. RÉACTIONS DE DIHALOGENATION SUR LES ALCÈNES

1) **Mécanisme de la réaction** : Lorsqu'un dihalogène  $X_2$  ( $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ) est proche du champ des électrons  $\pi$  d'une double liaison, il se polarise ; ce qui explique l'apparition d'une extrémité électrophile de la molécule d'halogène.

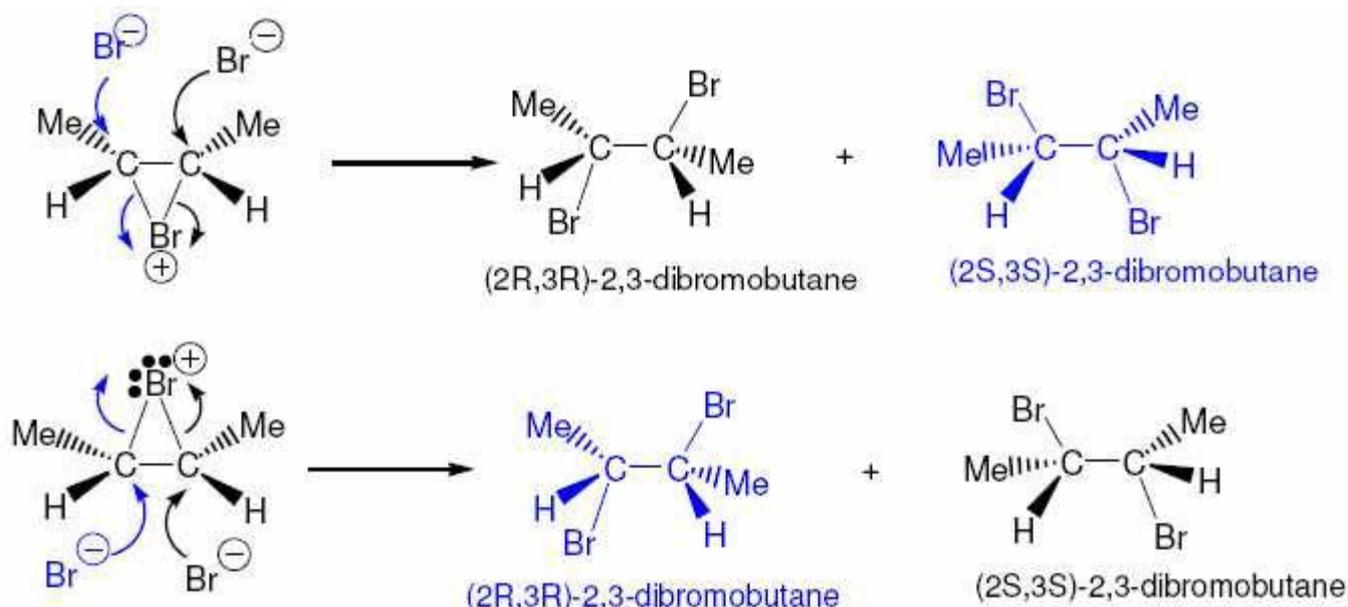
**1<sup>ère</sup> étape** : L'atome de brome ( $X^+$ ) vient former sur le substrat un **pont halonium** (bromonium) par dessus la liaison C-C :



**2<sup>ème</sup> étape** : L'halogénure ( $X^-$ ) libéré, attaque l'intermédiaire réactionnel en **anti**, générant ainsi un composé dihalogéné (dibromé) :



**Exemple** : Bromation stéréosélective du but-2-ène :



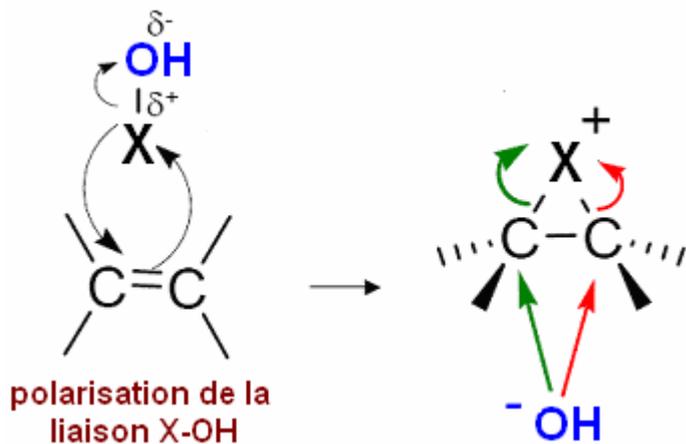
## 2) Régiosélectivité et Stéréosélectivité :

- La dihalogénéation est une réaction **non-régiosélective** pour un alcène symétrique, qui peut être attaqué d'un côté ou de l'autre de la liaison C=C.
- Puisque la rotation autour de C-C est impossible à cause du pont halonium, le nucléophile ne peut attaquer que d'un seul côté de la double liaison : c'est-à-dire de façon antipériplanaire "**anti**" au pont. La dihalogénéation est donc une réaction **stéréosélective**.
- On obtient des produits différents à partir des deux diastéréoisomères de départ (Z et E) : la réaction est **stéréospécifique**.

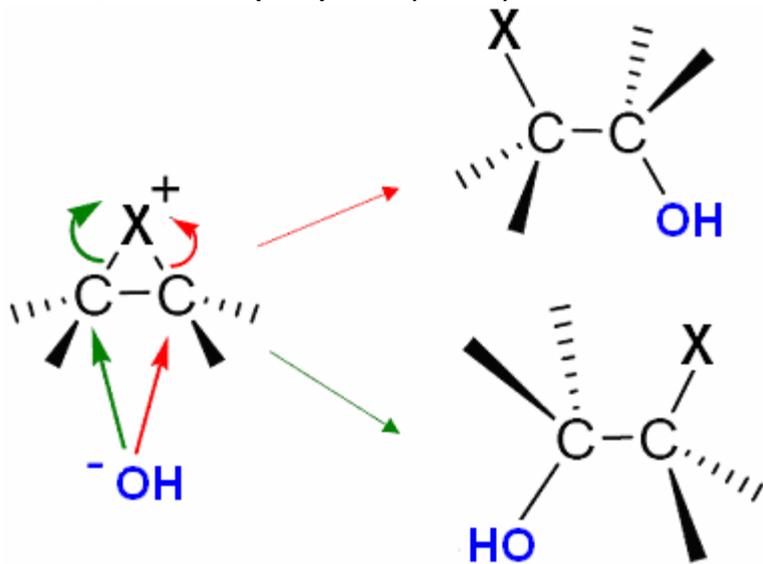
## V. ADDITION D' ACIDES HYPOHALOGÉNEUX SUR LES ALCÈNES

**1) Mécanisme de la réaction** : Selon le même principe que les dihalogènes  $X_2$ , les acides hypohalogéneux ( $HO-X$ ) se polarisent et s'additionnent aux alcènes pour former des halogéno-alcools appelés : halohydrines.

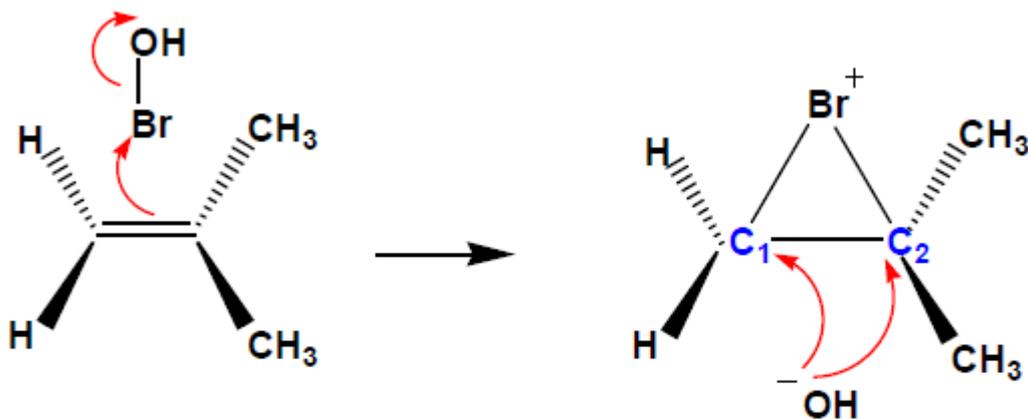
**1<sup>ère</sup> étape :** L'atome de brome ( $X^+$ ) vient former sur le substrat un **pont halonium** par dessus la liaison C-C :



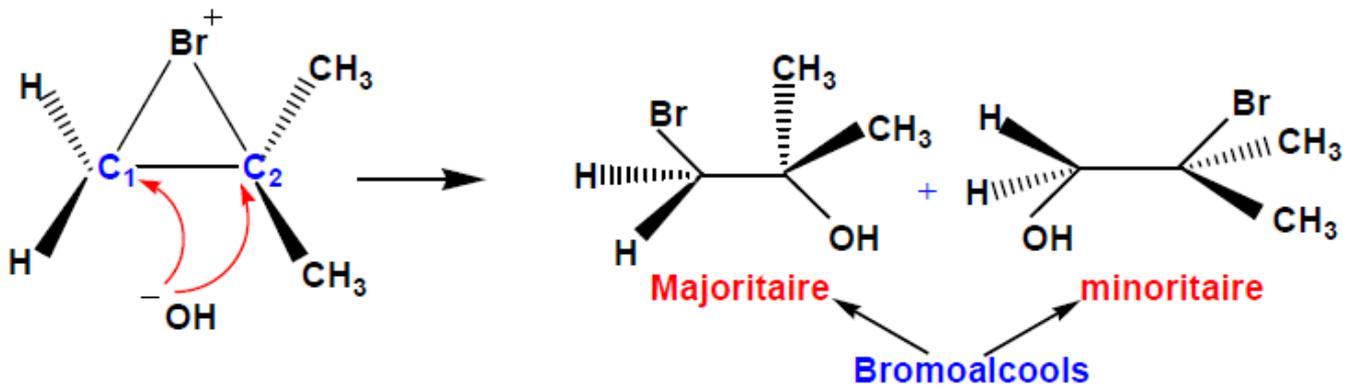
**2<sup>ème</sup> étape :** L'ion ( $OH^-$ ) attaque le pont halonium en **anti**, générant ainsi un halogéno-alcool :



**Exemple :**



**L'attaque de  $OH^-$  se fait de préférence en  $C_2$  car c'est le carbone le plus substitué**

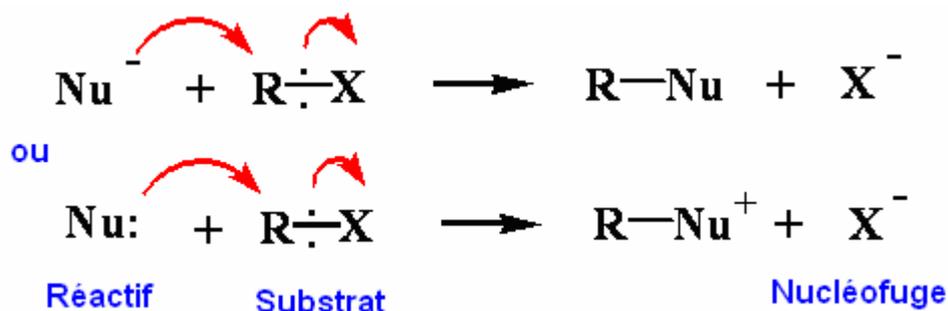


## 2) Régiosélectivité et Stéréosélectivité :

- L'addition des acides hypohalogénés est une réaction **nonrégiosélective** pour un alcène symétrique, qui peut être attaqué d'un côté ou de l'autre de la liaison C=C.
- Puisque la rotation autour de C-C est impossible, le nucléophile ne peut attaquer que d'un seul côté de la double liaison : c'est-à-dire de façon antipériplanaire "**anti**" au pont halonium. La réaction est **stéréosélective**.

# Réactions de Substitution Nucléophile

La substitution nucléophile résulte de l'attaque nucléophile sur un substrat par une espèce riche en électrons (molécule neutre ou anion) et du départ nucléofuge d'un groupement emportant un doublet d'électrons :



L'ouverture des liaisons est hétérolytique (ou ionique). Les dérivés halogénés et les alcools se prêtent bien à ce genre de réactions, du fait de la **polarisation** et de la **polarisabilité** des liaisons C-X et C-OH :

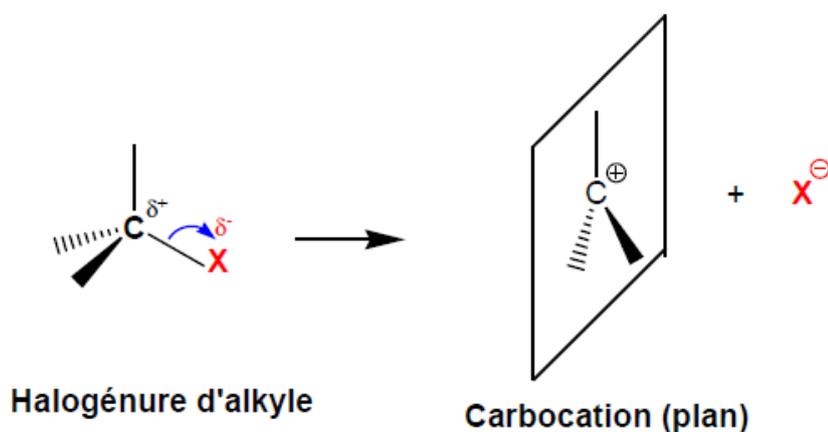
- La **polarisation** est due à la différence d'électronégativité.
- La **polarisabilité** qui est liée au volume de l'atome d'halogène caractérise la déformation du nuage électronique de la liaison sous l'action d'un champ électrique extérieur (solvant, réactifs...).

On distingue deux mécanismes différents de substitutions :

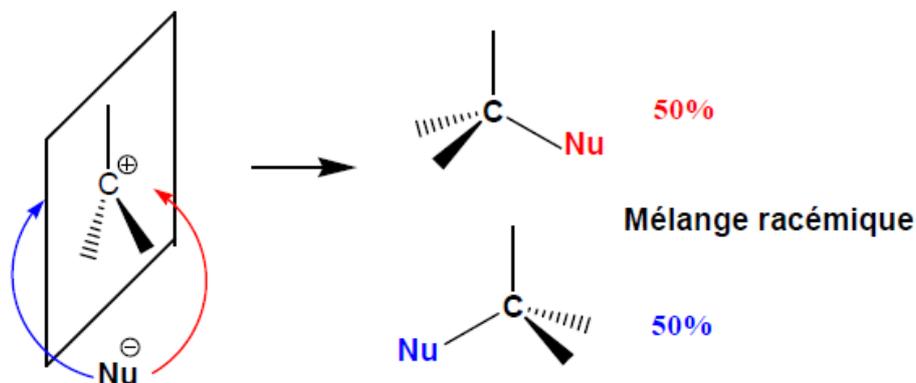
## I. SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE MONOMOLÉCULAIRE (S<sub>N</sub>1)

1) Mécanisme de la réaction : réaction en deux étapes :

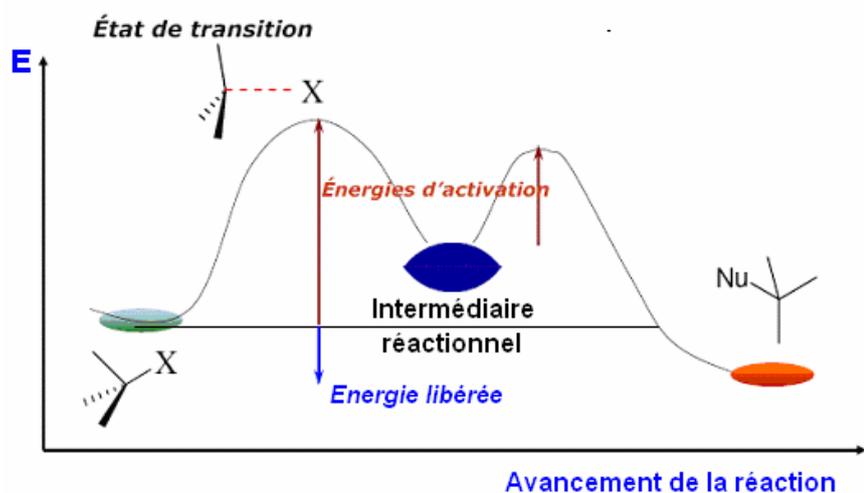
1<sup>ère</sup> étape (lente et limitante par sa vitesse) : départ du nucléofuge et formation d'un carbocation plan



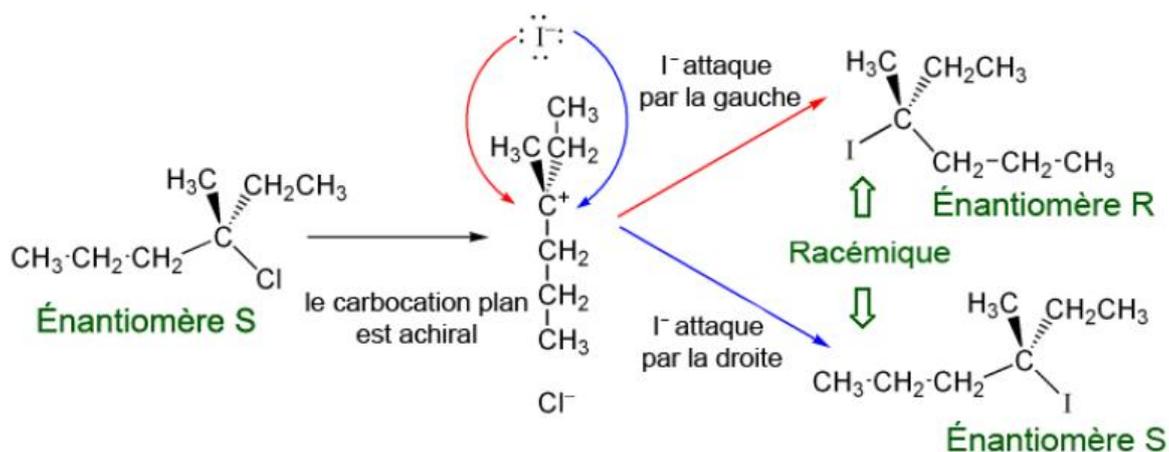
2<sup>ème</sup> étape (rapide) : attaque du réactif nucléophile sur le carbocation, des deux cotes du plan



**Parcours en deux étapes**



**Exemple :**



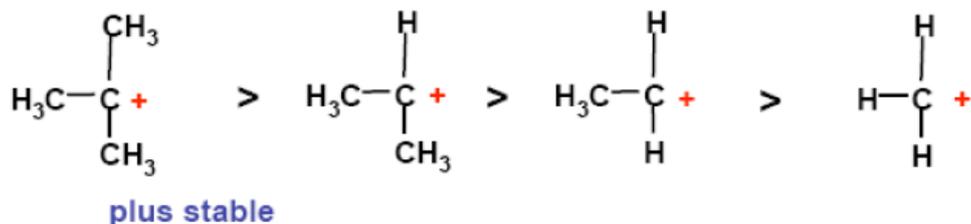
2) **Stéréochimie** : Le carbocation formé est plan, il peut être attaqué des deux côtés de ce plan. Si le composé est optiquement actif, on aura formation d'un mélange d'énantiomères en quantités égales (perte de l'activité optique) : Réaction **non stéréospécifique**.

3) **Vitesse de réaction** : La substitution nucléophile  $S_N1$  est dite d'ordre 1 car elle obéit à une loi de vitesse de premier ordre :  $v = k [R-X]$

Dans le cas d'une réaction d'ordre 1, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du substrat et indépendante de la concentration du réactif nucléophile.

#### 4) Facteurs influençant la $S_N1$ :

a) Classe du substrat : le mécanisme  $S_N1$  n'est possible que si le carbocation formé est stable. La stabilité du carbocation est favorisée par tout effet électronique permettant de diminuer la charge positive sur le carbone central : effet inductif (+I) et mésomère (+M) donneur.



La résonance (+M) stabilise également le carbocation donc favorise la  $S_N1$ .

b) Le nucléofuge (groupement partant) : Plus la liaison est polarisable (et plus longue), plus sa rupture est facile et plus la réaction est rapide. La longueur de liaison croît quand le volume de X augmente.

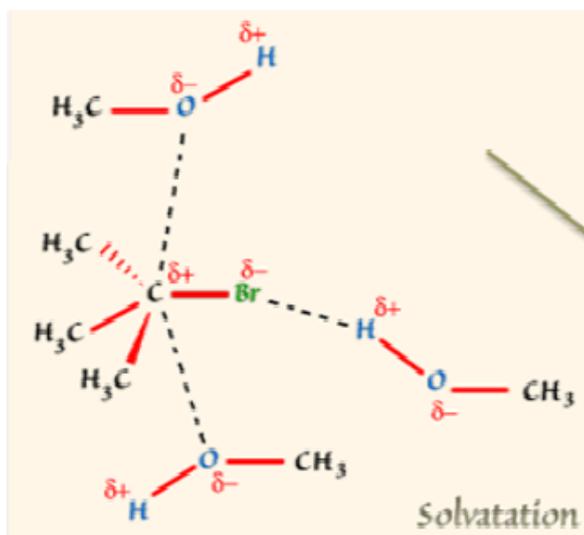
La réactivité des halogénures d'alkyle, dans un mécanisme de substitution nucléophile, décroît selon la séquence :



c) Le nucléophile : La vitesse de réaction est indépendante de la concentration du réactif nucléophile. Par conséquent, sa nature n'aura pas d'influence sur la vitesse de la réaction.

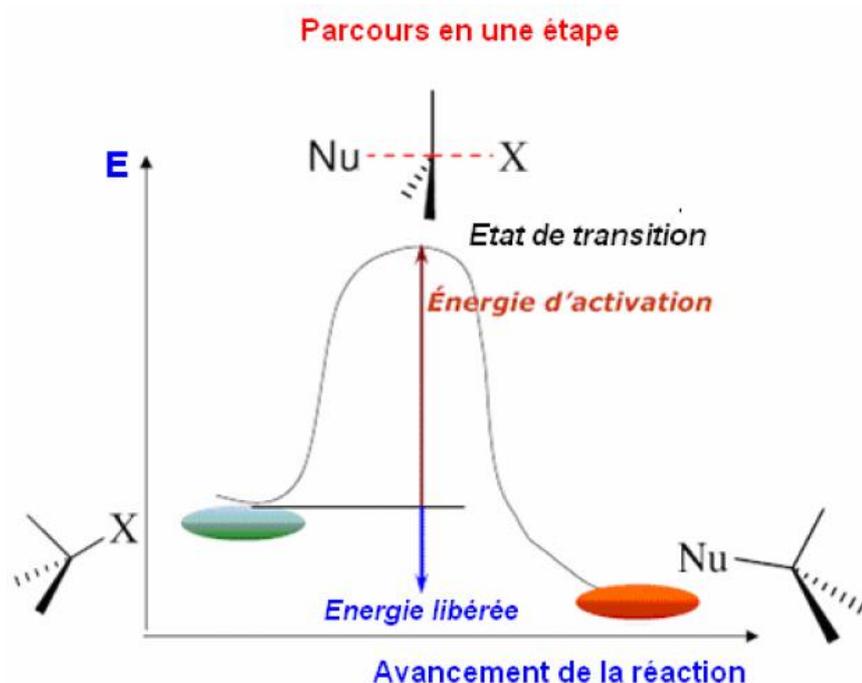
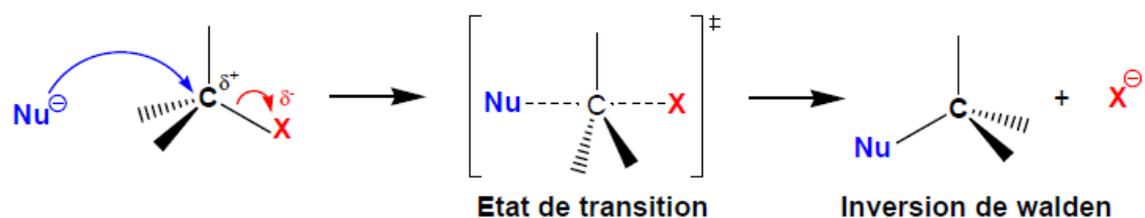
**Cependant, le nucléophile doit être plus réactif que le nucléofuge.**

d) Le solvant : Un solvant polaire protique augmente la vitesse du mécanisme  $S_N1$ , en formant des liaisons hydrogène avec le nucléofuge. Celles-ci vont polariser davantage la liaison C—X et faciliter sa rupture, ce qui favorise la formation du carbocation.



## II. SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE BIMOLÉCULAIRE (SN<sub>2</sub>)

Ce mécanisme se déroule en une seule étape :



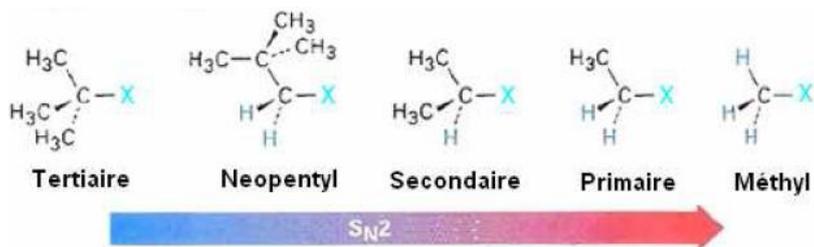
2) **STÉRÉOCHIMIE** : la réaction se fait en une seule étape. Si le carbone est asymétrique, la réaction conduit à une inversion de la configuration (Inversion de Walden). On obtient un seul énantiomère : Réaction **stéréospécifique**.

3) **Vitesse de réaction** : La substitution nucléophile SN<sub>2</sub> est dite d'ordre 2 car elle obéit à une loi de vitesse de second ordre :  $v = k [R-X] [Nu]$

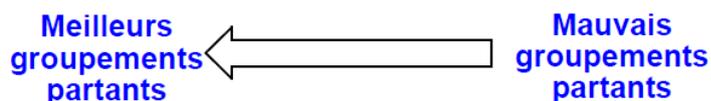
Dans le cas d'une réaction bimoléculaire (d'ordre 2), la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du substrat et du réactif nucléophile.

4) **Facteurs influençant la SN<sub>2</sub>** :

a) **Classe du substrat** : l'encombrement stérique sur le substrat gêne l'approche du nucléophile. L'encombrement croît avec la classe du substrat. **L'ordre de réactivité pour la SN<sub>2</sub> est inverse de celui observé pour la SN<sub>1</sub>** :



b) Nature du nucléofuge (groupe partant): de même que pour la SN<sub>1</sub>, plus une liaison est polarisable et plus sa rupture est facile :



c) Le nucléophile : La réactivité de la SN<sub>2</sub> croît avec la nucléophilie du réactif :

- Dans les solvants polaires aprotiques, les anions sont moins solvatés et leur nucléophilie est l'inverse de celle observée en solvants polaires protiques :

Dans H<sub>2</sub>O : I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > F<sup>-</sup>

Dans DMF : F<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup>

- Les nucléophiles chargés (anions : RO<sup>-</sup>, HO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, X<sup>-</sup> ...) sont plus forts que les nucléophiles neutres (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, ROH...).
- Les petits nucléophiles sont plus réactifs que les anions volumineux : moins d'encombrement stérique.

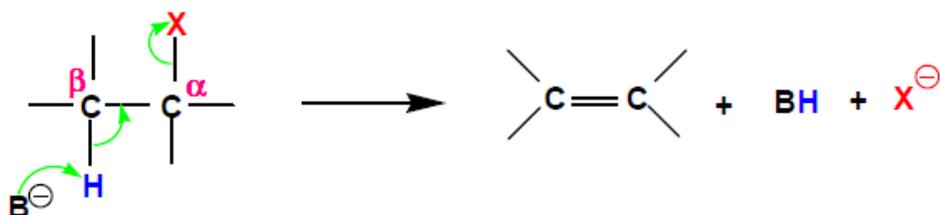
d) Le solvant : un solvant polaire protique diminue la vitesse de la SN<sub>2</sub> en solvatant le nucléophile par liaison hydrogène, diminuant ainsi sa nucléophilie.

Par contre, un solvant polaire aprotique favorise la SN<sub>2</sub> en solvatant le cation associé au nucléophile mais pas celui-ci : la charge positive étant à l'intérieur de la molécule de solvant et par conséquent, moins accessible pour solvater le nucléophile. Ce dernier restera alors libre dans le milieu, donc très réactif.

# Réactions d'Élimination

En chimie organique, une élimination est une réaction qui transforme un alcane substitué (halogénoalcane, alcool...) en alcène.

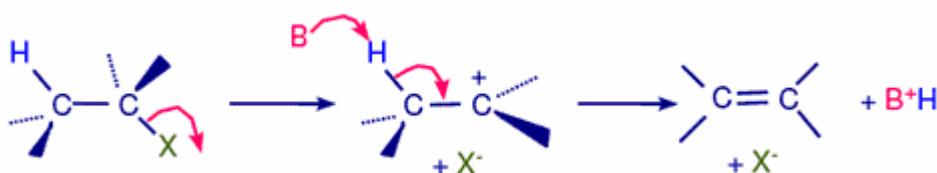
Le bilan d'une élimination sur un substrat saturé correspond au remplacement de deux liaisons  $\sigma$  par une liaison  $\pi$  :



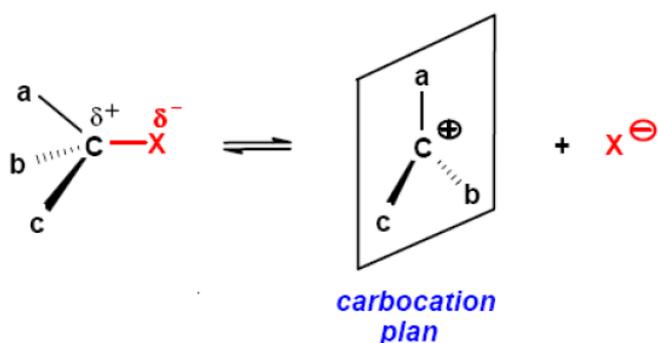
Comme pour la substitution nucléophile il existe une élimination unimoléculaire et une élimination bimoléculaire que l'on note respectivement  $E_1$  et  $E_2$ .

## I. ELIMINATION UNIMOLECULAIRE ( $E_1$ )

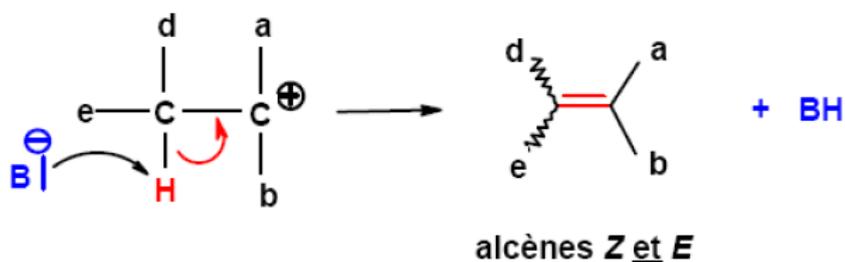
1) Mécanisme de la réaction : réaction en deux étapes :



1<sup>ère</sup> étape (lente et limitante par sa vitesse) : la liaison C-X se rompt sous l'influence d'un solvant polaire protique et un carbocation plan se forme :



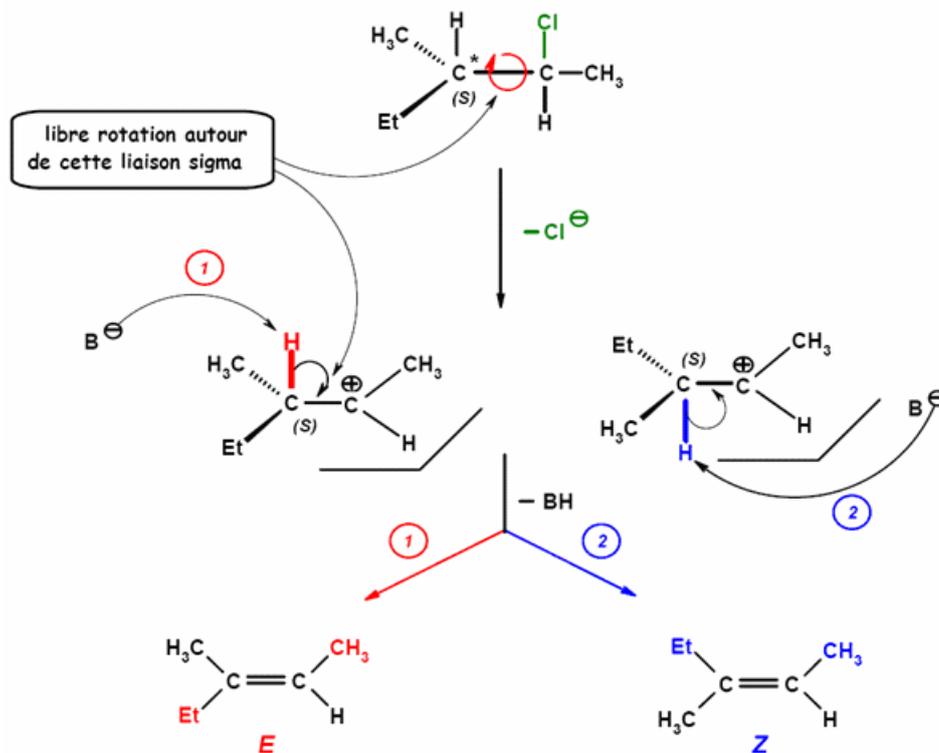
2<sup>ème</sup> étape (rapide) : la base arrache un proton porté par un carbone adjacent à la liaison C-X, pour conduire à un alcène :



2) **Stéréochimie** : La réaction est une  $\beta$ -élimination : le H arraché est en  $\beta$  de l'atome de carbone portant l'halogène.

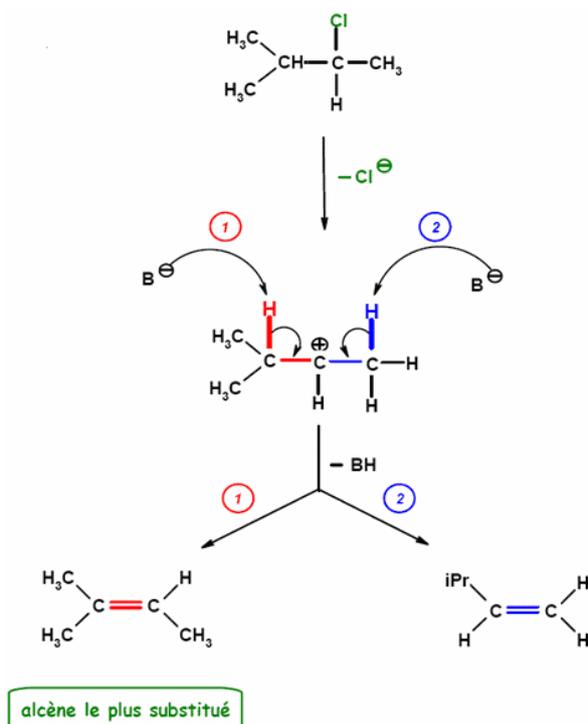
La réaction conduit à un mélange de stéréoisomères Z et E, à cause de la libre rotation autour de la liaison C-C : Réaction **non stéréospécifique**.

**Exemple** :



**Règle de Zaitsev**: Lors d'une réaction d'élimination, le proton part préférentiellement du carbone le moins hydrogéné pour donner l'alcène le plus substitué (thermodynamiquement le plus stable) : Réaction **régiosélective**.

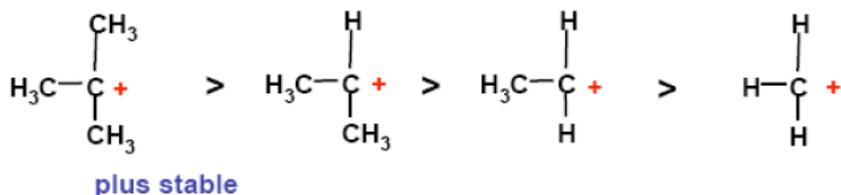
**Exemple** :



3) **Vitesse de réaction** : La réaction est dite d'ordre 1 ou unimoléculaire, car elle obéit à une loi de vitesse de premier ordre :  $v = k [R-X]$   
 La vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du substrat et indépendante de la concentration de la base.

4) **Facteurs influençant le mécanisme E<sub>1</sub>** :

1. Classe du substrat : comme pour les SN<sub>1</sub>,



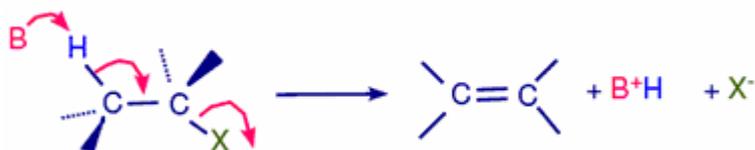
2. Le nucléofuge : il faut un bon nucléofuge.

3. La base : La vitesse de réaction est indépendante de la concentration de la base.  
 Cependant, la base doit être faible et peu nucléophile : pour éviter l'arrachement du proton pendant la 1<sup>ère</sup> étape du mécanisme (NH<sub>3</sub>, R-NH<sub>2</sub>, R-OH...).

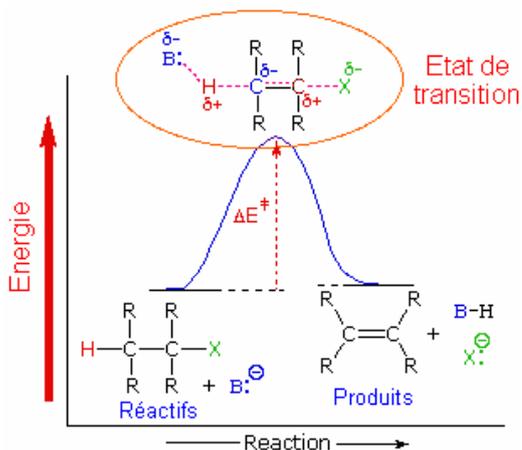
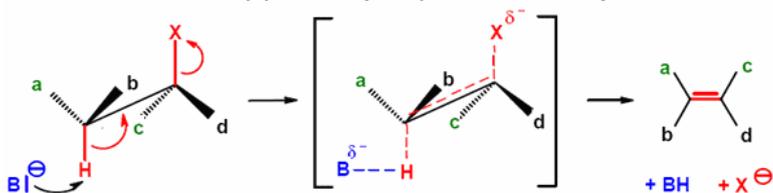
4. Le solvant : les solvants utilisés pour les réactions E<sub>1</sub> sont polaires et protiques.

II. ELIMINATION BIMOLECULAIRE (E<sub>2</sub>)

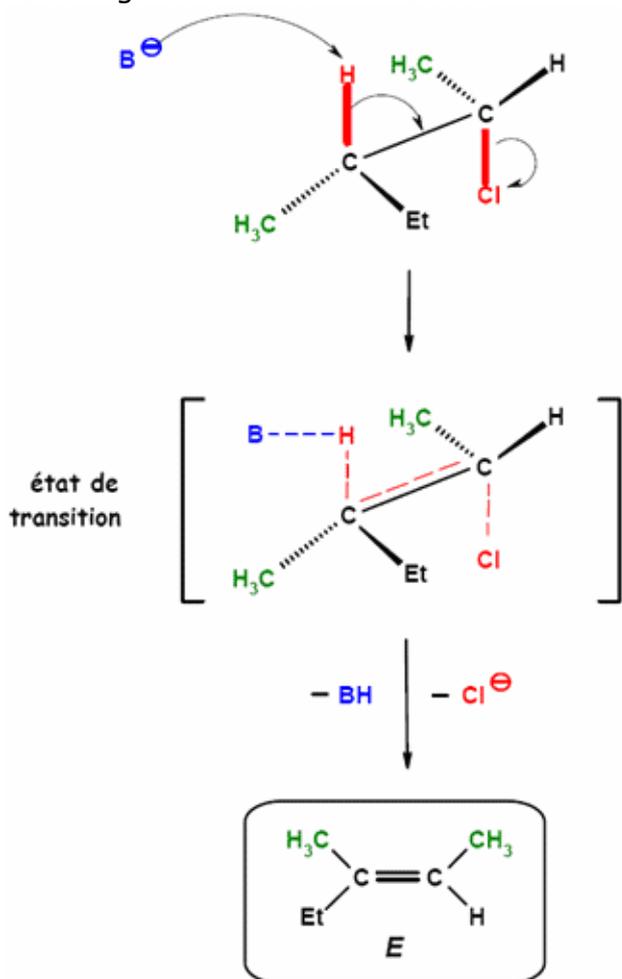
1) **Mécanisme de la réaction** : le mécanisme est concerté : passage par un état de transition.



Les liaisons C-X et C-H doivent être antipériplanaire (même plan), X et H doivent se trouver sur deux cotés opposés (en position anti).



2) **STEREOCHIMIE** : la réaction se fait en une seule étape. L'élimination se fait exclusivement quand H et X sont dans un même plan, en position antiparallèle. Obtention d'un seul alcène de configuration Z ou E : Réaction **stéréospécifique**.

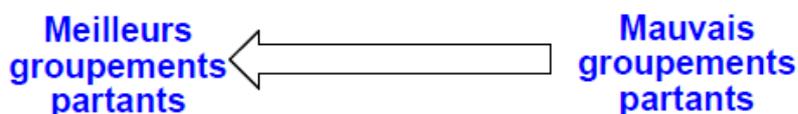


**SEUL** le stéréoisomère **E** de l'alcène est obtenu

**Règle de Zaitsev**: Lors d'une réaction d'élimination, le proton part préférentiellement du carbone le moins hydrogéné pour donner l'alcène le plus substitué (thermodynamiquement le plus stable) : Réaction **régiosélective**.

4) **Facteurs influençant le mécanisme E2** :

- a) Classe du substrat : plus la classe du substrat est élevée et plus le mécanisme E2 est facile: la formation de l'alcène correspond à une décompression stérique.
- b) Nature du nucléofuge (groupement partant): de même que pour le mécanisme E1, plus une liaison est polarisable et plus sa rupture est facile :



- c) Le nucléophile : Pour un substrat donné, plus la base est concentrée et forte :  $\text{OH}^-$  (soude, potasse),  $\text{RO}^-$  (alcoolates),  $\text{NH}_2^-$  (amidures), plus la réaction E2 est favorisée.

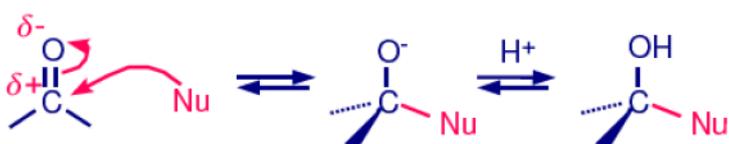
d) Le solvant : un solvant polaire aprotique accélère le mécanisme E<sub>2</sub>, en solvatant le cation associé à la base forte mais pas celle-ci : la charge positive étant à l'intérieur de la molécule de solvant et par conséquent, moins accessible pour solvater la base. Cette dernière restera alors libre dans le milieu, donc très réactive.

## Addition nucléophile

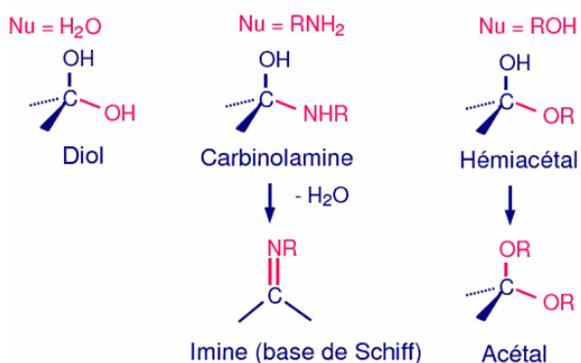
Comme tous les composés à liaisons multiples, les composés carbonyles peuvent subir des réactions d'addition.

Les aldéhydes et cétones peuvent subir des additions nucléophiles, grâce à la forte polarisation de la double liaison qui rend l'atome de carbone très réactif vis-à-vis des nucléophiles.

### MÉCANISME GÉNÉRAL d' une ADDITION NUCLÉOPHILE

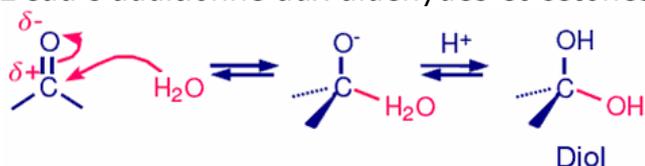


Les réactions d'addition nucléophile que subit le groupement carbonyle sont nombreuses, nous n'aborderons que les 3 types suivants :



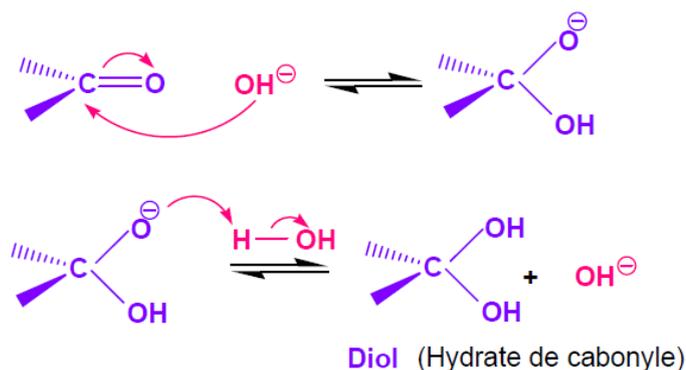
### 1) Addition d' eau (Hydratation) :

L'eau s'additionne aux aldéhydes et cétones pour former des diols :

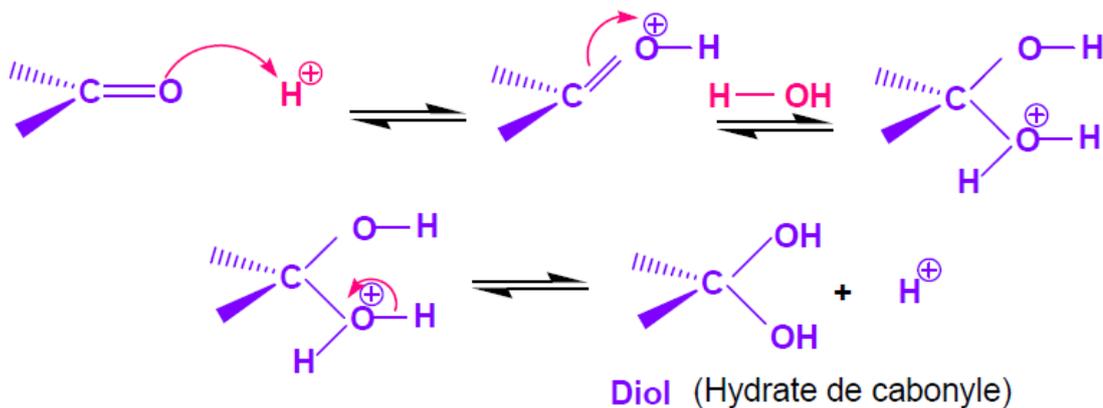


Cette réaction sera catalysée :

#### 1<sup>er</sup> cas : Catalyse basique



## 2<sup>ème</sup> cas : Catalyse acide



Remarque: L'hydrate de carbonyle est instable: l'hydratation est réversible.

## 2) Addition des amines :

### a) Formation des imines (base de Schiff) :

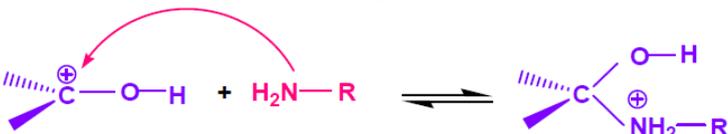
L'addition d'**amines primaires** sur la fonction carbonyle conduit à la formation d'imines (bases de Schiff) :



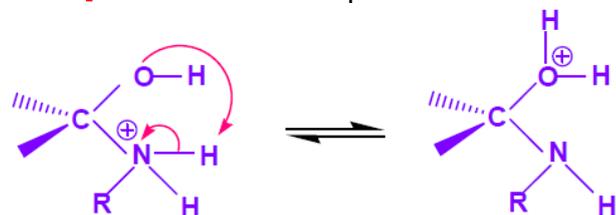
1<sup>ère</sup> étape : Activation de la cétone avec H<sup>+</sup> :



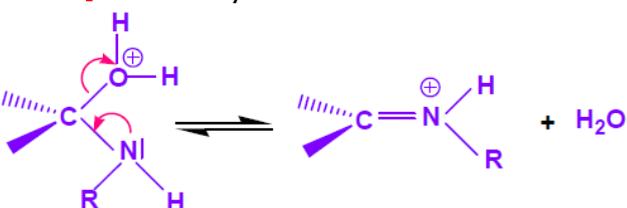
2<sup>ème</sup> étape : Attaque nucléophile de l'amine :



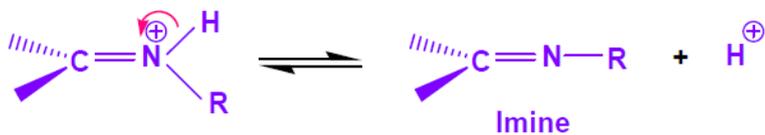
3<sup>ème</sup> étape : Transfert du proton de l'azote vers l'oxygène :



4<sup>ème</sup> étape : Déshydratation :



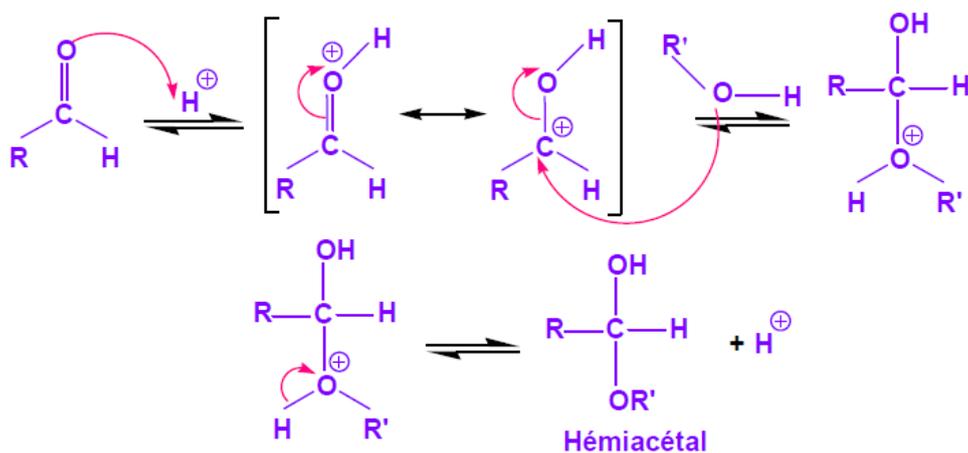
5<sup>ème</sup> étape : Régénération du catalyseur :



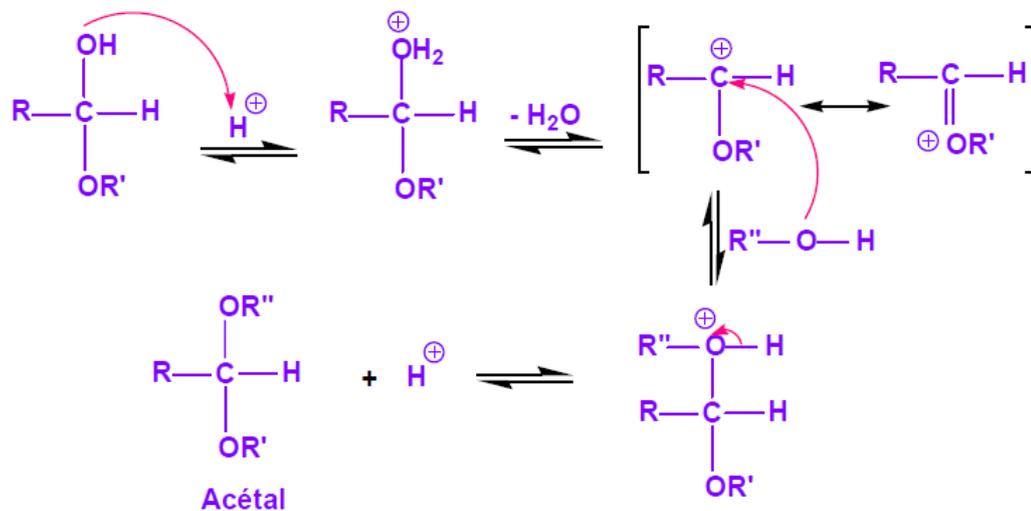
### 3) Addition des alcools (acétalisation) :

L'addition d'alcools à la fonction carbonyle est une réaction réversible qui conduit à la formation d'acétals, en milieu acide :

1<sup>ère</sup> étape : Formation d'un hémiacétal :

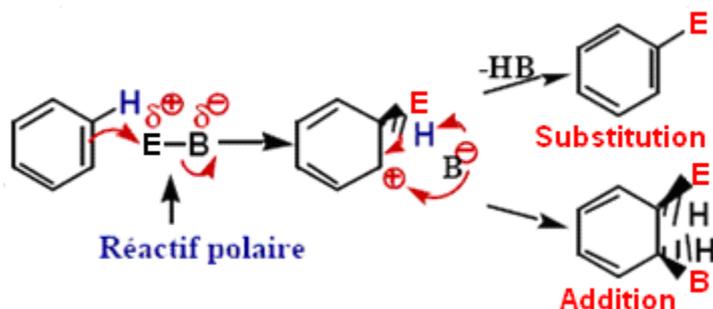


2<sup>ème</sup> étape : Formation de l'acétal:



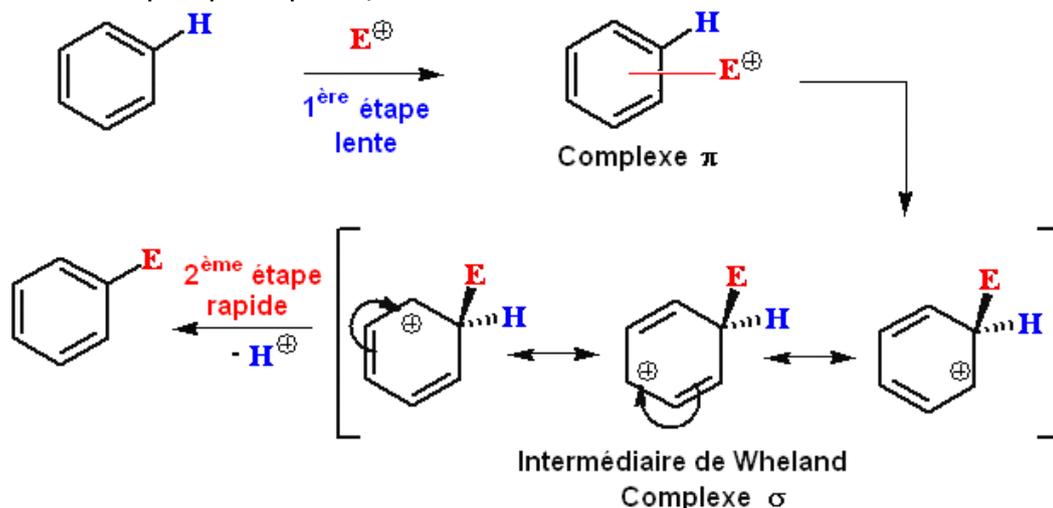
# Substitution Electrophile

Bien que le benzène soit un composé insaturé, il donne difficilement des réactions d'addition (les arènes sont moins réactifs que les alcènes). Par contre, les réactions de substitution y sont faciles.



Les réactions d'addition sont défavorisées car le produit d'addition n'est plus aromatique (destruction d'une double liaison). De plus, dans la deuxième étape, **l'élimination de H<sup>+</sup>** (réaction 1) qui rétablit l'aromaticité est plus rapide que **l'addition de B<sup>-</sup>** sur le carbocation (réaction 2).

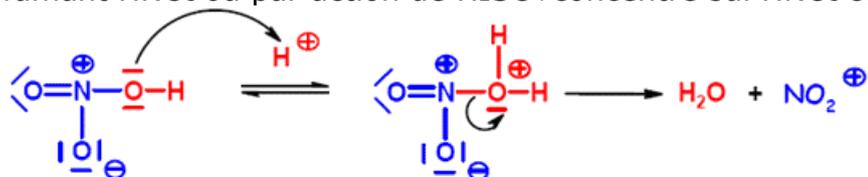
**1) Mécanisme général de la substitution électrophile :** le mécanisme se déroule en 2 étapes principales, il se résume comme suit :



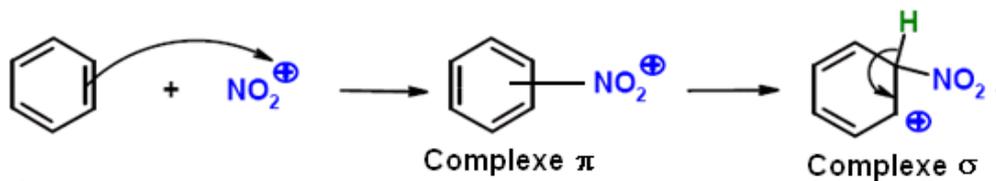
**Remarque :** Les différentes formes mésomères de l'ion intermédiaire formé, contribuent à la stabilité de l'espèce.

**2) Mécanisme de la Nitration :** introduction d'un groupement nitro (NO<sub>2</sub>) sur le noyau aromatique :

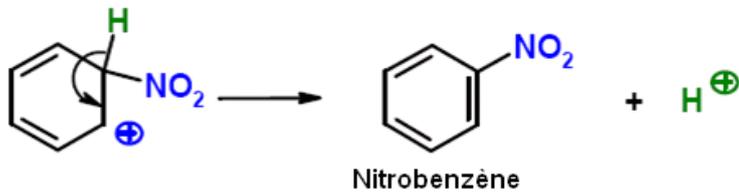
**1<sup>ère</sup> étape :** formation du réactif électrophile : l'ion nitronium NO<sub>2</sub><sup>+</sup> à partir de l'acide nitrique fumant HNO<sub>3</sub> ou par action de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré sur HNO<sub>3</sub> concentré.



**2<sup>ème</sup> étape** (lente) : formation de l'intermédiaire de Wheland : Une fois l'électrophile NO<sub>2</sub><sup>+</sup> formé, il attaque le noyau aromatique pour conduire à un "complexe  $\sigma$ ", peu stable.

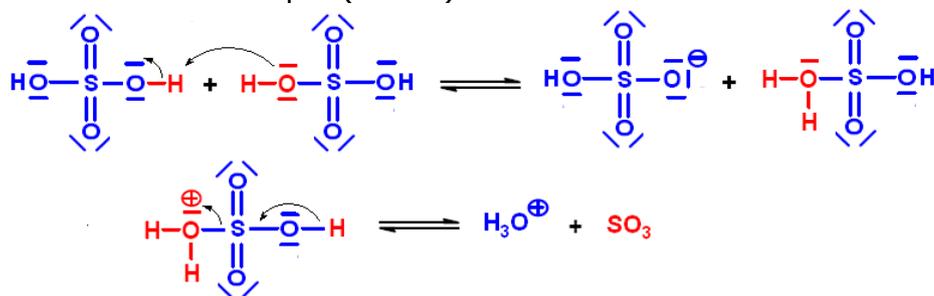


**3<sup>ème</sup> étape** (rapide): **obtention des produits de substitution** : L'élimination rapide d'un proton permet de reformer le système conjugué des 3 doublets d'électrons  $\pi$ .

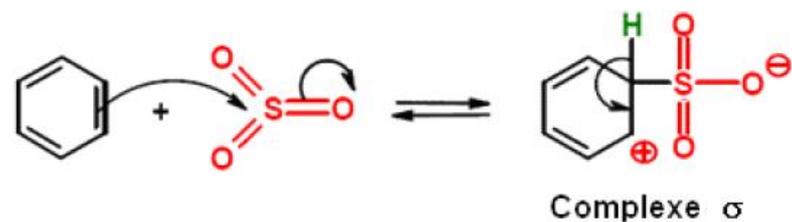


**3) Mécanisme de la Sulfonation** : introduction d'un groupement ( $\text{SO}_3$ ) sur le noyau aromatique :

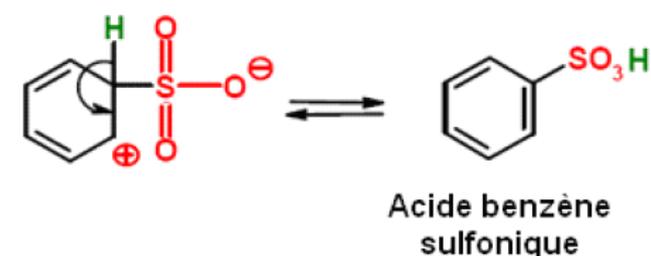
**1<sup>ère</sup> étape** : formation du réactif électrophile neutre  $\text{SO}_3$  : l'électrophile  $\text{SO}_3$  est formé en milieu acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentré.



**2<sup>ème</sup> étape** (lente) : formation de l'intermédiaire de Wheland :



**3<sup>ème</sup> étape** (rapide): **obtention des produits de substitution**



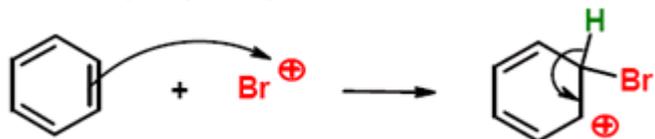
**4) Mécanisme de l'halogénéation** :

Pour les réactions de chloration et de bromation, un catalyseur (acide de Lewis) est nécessaire pour polariser la liaison X-X et activer l'halogène en augmentant son électrophile.

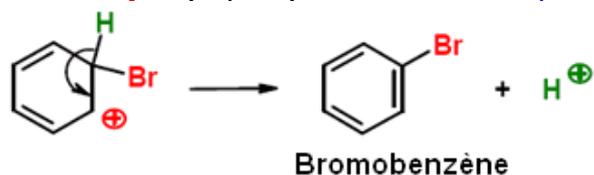
**1<sup>ère</sup> étape** : formation du réactif électrophile  $\text{Br}^+$  :



**2<sup>ème</sup> étape** (lente) : formation de l'intermédiaire de Wheland :



**3<sup>ème</sup> étape** (rapide): obtention des produits de substitution :

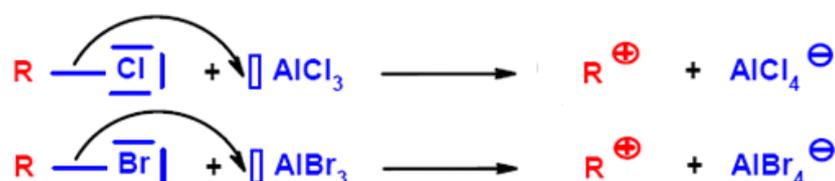


**4<sup>ème</sup> étape** : Régénération du catalyseur :

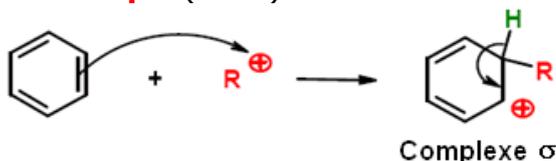


**5) Mécanisme de l'alkylation de Friedel – Crafts** : c'est la fixation d'une chaîne carbonée, linéaire ou ramifiée. L'électrophile  $\text{R}^+$  est un carbocation obtenu, à partir, d'un halogénure d'alkyle, d'un alcool ou d'un alcène.

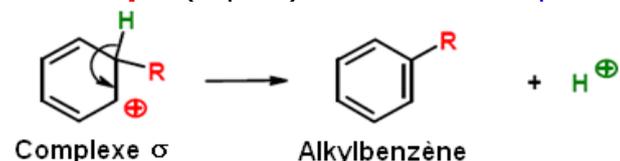
**1<sup>ère</sup> étape** : formation du réactif électrophile  $\text{R}^+$  :



**2<sup>ème</sup> étape** (lente) : formation de l'intermédiaire de Wheland :



**3<sup>ème</sup> étape** (rapide): obtention des produits de substitution :

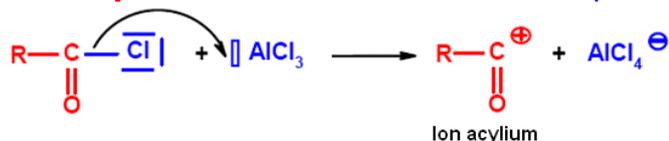


**4<sup>ème</sup> étape** : Régénération du catalyseur :

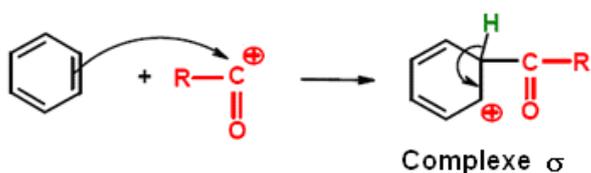


**6) Mécanisme de l'acylation de Friedel – Crafts** : L'électrophile est un carbocation acylium  $\text{R-CO}^+$  obtenu, à partir, d'un chlorure d'acide, ou d'un anhydride.

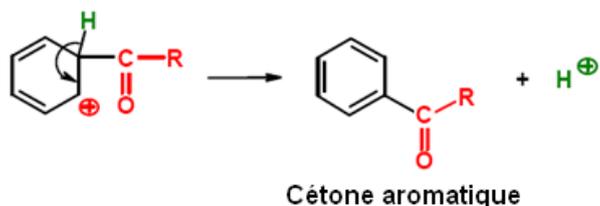
**1<sup>ère</sup> étape** : formation du réactif électrophile  $\text{R-CO}^+$  :



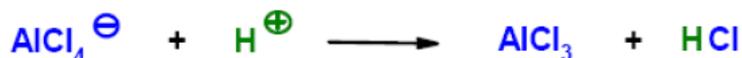
**2<sup>ème</sup> étape** (lente) : formation de l'intermédiaire de Wheland :



**3<sup>ème</sup> étape** (rapide): obtention des produits de substitution :



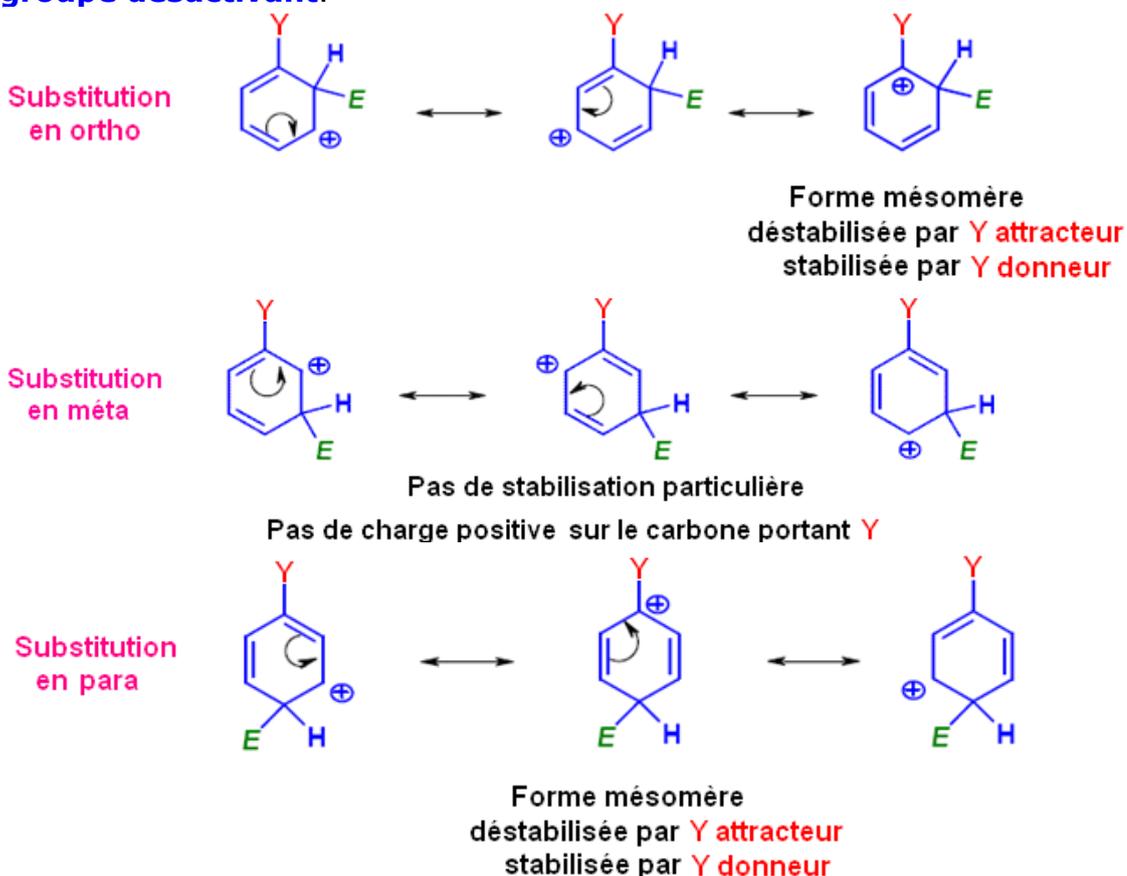
**4<sup>ème</sup> étape** : Régénération du catalyseur :



### III. POLYSUBSTITUTION ELECTROPHILE

Un groupement qui enrichit le noyau aromatique en électrons (**donneur d'électrons**) et qui rend le cycle plus réactif que le benzène (réaction plus rapide) est appelé **groupe activant**.

Un groupement qui diminue la densité électronique sur le noyau aromatique (**attracteur d'électrons**) et qui rend le cycle moins réactif que le benzène (vitesse plus petite) est appelé **groupe désactivant**.



### Règles d'HOLLEMAN

Un groupement **donneur d'électrons** est **activant**, **ortho-** et **para-orienteur**.  
L'orientation para étant en général favorisée.

Un groupement **attracteur d'électrons** est **désactivant**, **méta-orienteur**.  
Les halogènes sont **désactivant**, **ortho-** et **para-orienteurs**.

## Principaux groupements activants et désactivants

	Substituant	effet(s) électronique(s)	
<b>ortho et para</b>	-R	+ I	<b>activation</b>
	$\left. \begin{array}{l} -OR \\ -NR_2 \end{array} \right\} R = H \text{ et/ou alkyle}$	-I et +M	
	-F, -Cl, -Br, -I	-I et +M	<b>désactivation</b>
<b>méta</b>	$\left. \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ -C \\ \diagdown \\ R \end{array} \right\} R = H, \text{ alkyle, OH, OR}$	-I et -M	
	-CN, -NO <sub>2</sub> , -SO <sub>3</sub> H		
	$\left. \begin{array}{l} -CF_3 \\ \oplus \\ -NR_3 \end{array} \right\} R = H \text{ et/ou alkyle}$	-I	