






**UE1 – CHIMIE  
PARIS XII  
FICHE N° 8  
SUBSTITUTIONS NUCLÉOPHILES, ÉLIMINATIONS  
ET EFFETS ÉLECTRONIQUES**

1. Effets électroniques.....	2
1.1. Effet électronique global .....	2
1.2. Quels sont les cas traités en concours ?.....	2
2. Substitutions nucléophiles.....	3
2.1. SN1.....	3
2.2. SN2. ....	3
2.3. Compétition entre SN1 et SN2   .....	4
2.4. Exemples de SN2 (à connaître).....	4
3. Éliminations .....	5
3.1. E1.....	5
3.2. E2.....	5
4. Compétition entre élimination et substitution nucléophile.....	5
5. FORMULAIRE des réactions sur les dérivés halogénés.....	6

LÉGENDES UTILISÉES POUR LES FICHES

-  = vu 1 fois dans les annales depuis 2011  
 = vu 2 fois dans les annales depuis 2011  
 = vu 3 fois ou plus dans les annales depuis 2011

Particularité de votre faculté :



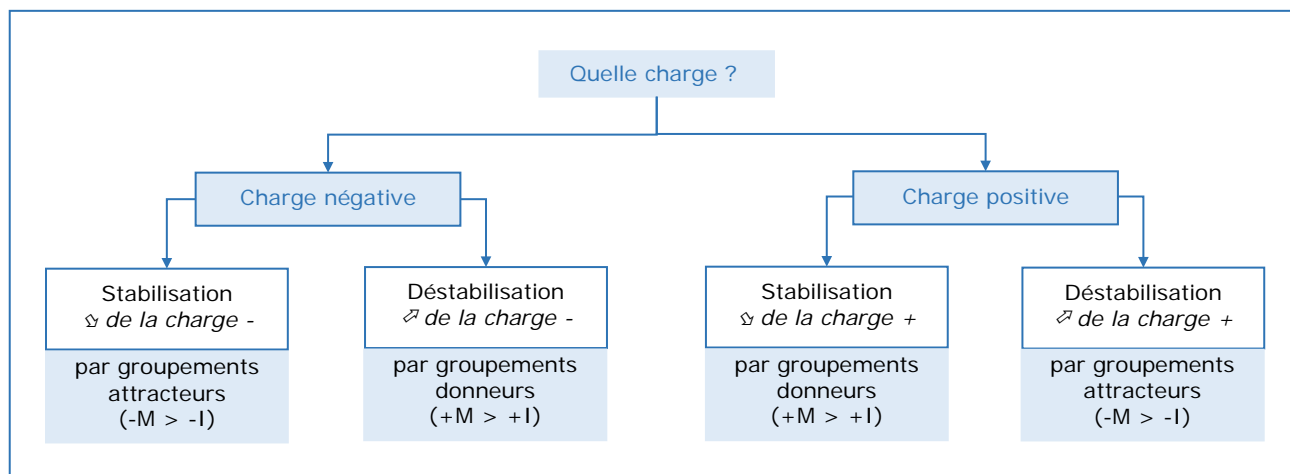
## 1. Effets électroniques

### 1.1. Effet électronique global

Permet de répondre aux questions de stabilité relative d'un édifice moléculaire (OBLIGATOIREMENT CHARGÉ)



- **1<sup>ère</sup> étape** : Il faut repérer l'atome chargé.
- **2<sup>ème</sup> étape** : regarder les substituants portés par cet atome : donneurs ou attracteurs ?  
Il arrive parfois qu'un substituant présente à la fois un effet inductif et un effet mésomère :
  - Si les deux effets sont attracteurs (respectivement donneurs) : l'effet global sera attracteur (respectivement donneur)
  - Si l'un des effets est attracteur tandis que l'autre est donneur : l'effet mésomère l'emporte quel que soit le groupement.
- **3<sup>ème</sup> étape** : Il faut lister les effets électroniques des substituants attachés à l'atome chargé de l'édifice moléculaire d'intérêt. En effet, **ce dernier est d'autant plus stable que la charge qu'il porte est « minimisée » par les effets électroniques**. 2 cas existent :
  - ☞ **Si la charge est positive**, ça signifie que l'atome qui la porte manque d'électrons. Pour la minimiser, il faut donc apporter des électrons par effets inductif ou mésomère donneurs (+I et +M respectivement)
  - ☞ **si la charge est négative**, ça signifie que l'atome qui la porte a « trop » d'électrons. Pour la minimiser, il faut donc enlever des électrons par effets inductif ou mésomère attracteurs (-I et -M respectivement)

Les différents effets de minimisation en fonction des divers effets électroniques sont symbolisés dans le diagramme ci-dessous :



### 1.2. Quels sont les cas traités en concours ?

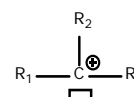
En concours, on vous demande souvent de **comparer des édifices moléculaires** : Ça revient donc à comparer leur stabilité ou leur instabilité.

- ☐ La **stabilité des carbocations** (carbones chargés positivement).   

Lié à 3 substituants ( $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ ) et caractérisé par une lacune électronique, il est souvent rencontré en chimie organique comme intermédiaire réactionnel

Si plusieurs carbocations sont possiblement formés, le carbocation majoritairement formé sera le plus stable.

**Comment savoir quel carbocation est le plus stable ?** C'est celui qui aura le plus d'effets inductif ou mésomère donneurs permettant de minimiser la charge positive portée par le carbone.



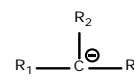
Effets électroniques pour $R_1$ , $R_2$ et $R_3$ liés au carbone	+M	3·(+I)	2·(+I)	+I	Aucun	-I	2·(-I)	3·(-I)	-M
Carbocation	Plus stable ----- Moins stable								
Produit final	Majoritaire ----- Minoritaire								

**NB.** Le carbocation le plus stable sera formé plus rapidement 

- ☐ La **stabilité des carbanions** (carbones chargés négativement).


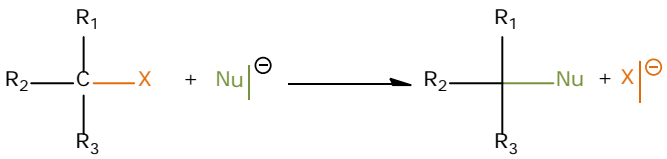

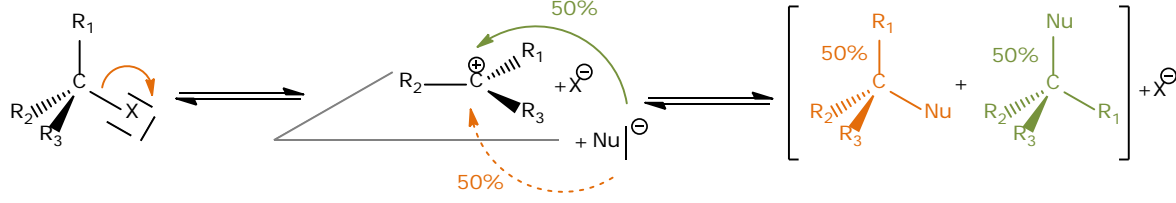






Lié à 3 substituants ( $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ ) et portant un doublet non liant

**Comment savoir quel carbanion est le plus stable ?** C'est celui qui aura le plus d'effets inductif ou mésomère attracteurs permettant de minimiser la charge négative portée par le carbone.

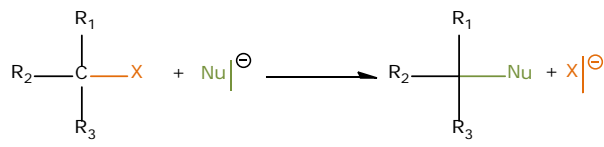

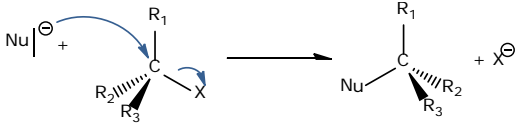





## 2. Substitutions nucléophiles

### 2.1. SN1

Schéma global 		
Mécanisme en 2 étapes 	 <p>NB. On parle de SN1 car cette réaction est constituée de 2 actes élémentaires, et que le premier est <b>unimoléculaire</b>.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>☞ La première étape correspond au départ de l'halogène  avec le doublet de la liaison pour former un carbocation . Il s'agit d'une étape cinétiquement lente (étape cinétiquement déterminante ): plus le <b>carbocation formé est stable moins cette étape est lente</b> .</li> <li>☞ Lors de la 2<sup>de</sup> étape, le nucléophile attaque le carbocation. Comme ce carbone est hybridé sp<sup>2</sup>, le carbocation est plan:  Nu<sup>-</sup> a donc 50% de chance d'attaquer cet électrophile par le dessus et 50% de chance de l'attaquer par le dessous.</li> <li>☞ v = k[RX]: vitesse d'ordre global 1</li> </ul>	
Stéréochimie du(des) produit(s) ? 	Réactif	Produit(s)
Pas de carbone asymétrique	Le carbone portant la fonction halogène est asymétrique (le seul)	Un unique produit achiral
Le carbone portant la fonction halogène est asymétrique (il y a au moins un autre C* dans la molécule)	Un ou plusieurs C* autre que le C portant la fonction halogène	Deux énantiomères NB. On parle de mélange racémique  Deux diastéréoisomères
Un ou plusieurs C* autre que le C portant la fonction halogène		Un unique stéréoisomère

### 2.2. SN2

Schéma global		
Mécanisme en 1 étape 	 <p>NB. On parle de SN2 car cette réaction est constituée de 1 unique acte élémentaire <b>bimoléculaire</b>.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>☞ Nu<sup>-</sup> attaque le carbone portant la fonction, site électrophile signifié par une charge partielle δ<sup>+</sup> tout en induisant le départ de l'halogène: le mécanisme est donc <b>concerté</b>. </li> <li>☞ attaque en anti (Nu est opposé à X): inversion de configuration (de Walden) </li> <li>☞ v = k[RX][Nu<sup>-</sup>]: vitesse d'ordre global 2</li> </ul>	
Stéréochimie du(des) produit(s) ?	Si le C portant la fonction est asymétrique, un <b>unique produit est obtenu</b> , de configuration R ou S provenant de l'attaque en anti 	

## 5. FORMULAIRE des réactions sur les dérivés halogénés

### SN1

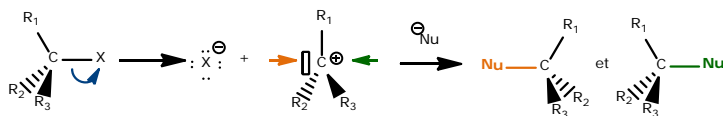
#### Vitesse

$$v = k[RX]$$

#### 2 étapes

- 1) Formation du carbocation ☹☹☹: étape déterminant la vitesse ☹☹☹
- 2) Attaque du nucléophile

#### Mécanisme



#### Stéréochimie



- attaque du carbocation formé des deux côtés du plan
- Obtention possible de deux stéréoisomères (énantiomères, mais si autre C\* dans la molécule : diastéréoisomères)
- réaction non stéréospécifique

#### Favorisée pour

- Pour les dérivés halogénés ramifiés ou conjugués (stabilisés par effets +I et/ou +M)
- Bon groupe partant :  $I^- > Br^- > Cl^- \gg F^-$

NB. Plus le carbocation formé est stable plus la réaction de SN1 est rapide ☹

### SN2

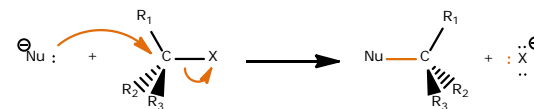
#### Vitesse

$$v = k \cdot [R-X] \cdot [Nu^-]$$

#### 1 étape

- mécanisme concerté ☹☹
- Rupture de la liaison C-X ET formation de la liaison C-Nu

#### Mécanisme



#### Stéréochimie



- Attaque du Nu en ANTI ☹☹ par rapport à la liaison C-X : inversion de configuration (Walden) ☹☹☹
- Obtention d'un seul stéréoisomère
- réaction stéréospécifique

#### Favorisée pour

- Pour les dérivés halogénés peu ramifiés
- Bon groupe partant :  $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$
- Très bon nucléophile :  $Nu^- > NuH$  ☹

### E1

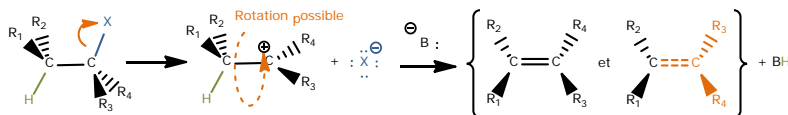
#### Vitesse

$$v = k[RX]$$

#### 2 étapes

- 1) Formation du carbocation : étape lente (détermine la vitesse)
- 2) Attaque de la base sur le H porté par C $\beta$

#### Mécanisme



#### Stéréochimie



- attaque du carbocation formé des deux côtés du plan
- Obtention possible de deux diastéréoisomères (Z et E) avec E > Z
- réaction non stéréospécifique

#### Favorisée pour

- solvant polaire protique
- Pour les dérivés halogénés ramifiés ou conjugués (stabilisés par effets +I et/ou +M)
- Bon groupe partant :  $I^- > Br^- > Cl^- \gg F^-$

#### Régiochimie

Régiosélective selon Zaitsev (alcène majoritaire = + stable: généralement plus substitué) = choisir le H sur le C $\beta$  qui en a le moins possible)

### E2

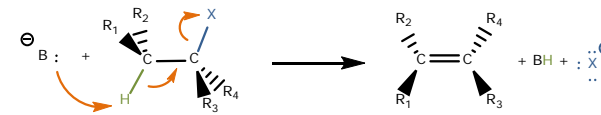
#### Vitesse

$$v = k \cdot [R-X] \cdot [B]$$

#### 1 étape

- mécanisme concerté
- Attaque de H sur C $\beta$  par la base en conformation TRANS

#### Mécanisme



#### Stéréochimie



- Attaque du H par une base en ANTI (trans) par rapport à X
- Obtention d'un seul stéréoisomère
- réaction stéréospécifique

#### Favorisée pour

- Solvant polaire aprotique à chaud
- Pour les dérivés halogénés peu ramifiés
- Bon groupe partant :  $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$
- Très bonne base

#### Régiochimie

Régiosélective selon Zaitsev (attention pour les cycles, il faut vérifier que le H est en TRANS avant d'appliquer Zaitsev)