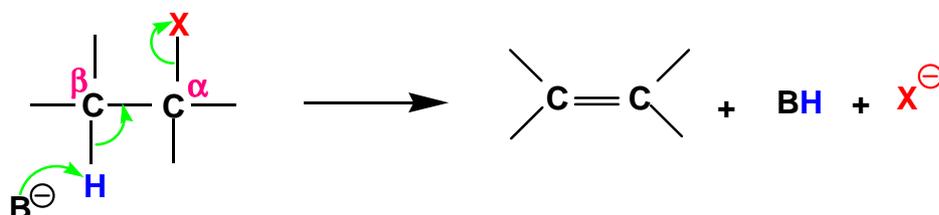


Réactions d'Élimination

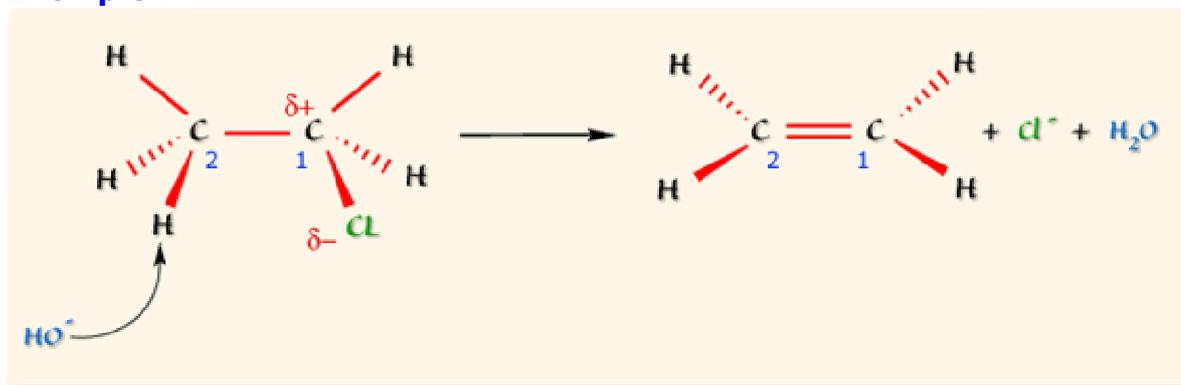
I. INTRODUCTION

En chimie organique, une **élimination** (ou **β -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 σ par une liaison π :



Exemple :

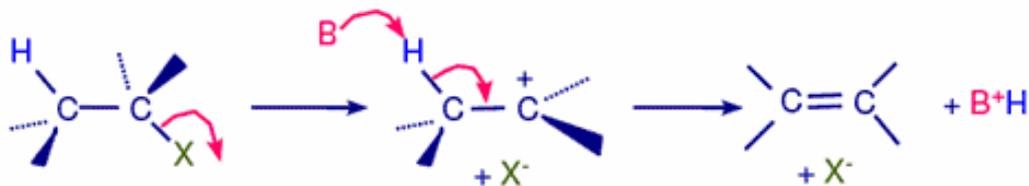


Les réactions d'éliminations sont favorisées par **une élévation de température** et **la présence de groupements basiques puissants** : la soude (Na⁺, HO⁻), la potasse (K⁺, HO⁻), les ions alcoolates (Na⁺, RO⁻), les ions amidures (Na⁺, NH₂⁻).

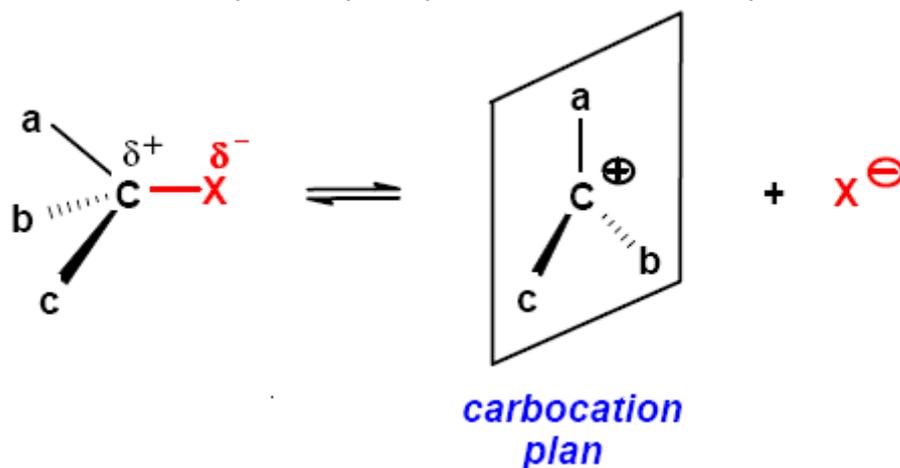
Comme pour la substitution nucléophile il existe une élimination unimoléculaire et une élimination bimoléculaire que l'on note respectivement E₁ et E₂.

II. ÉLIMINATION UNIMOLÉCULAIRE (E₁)

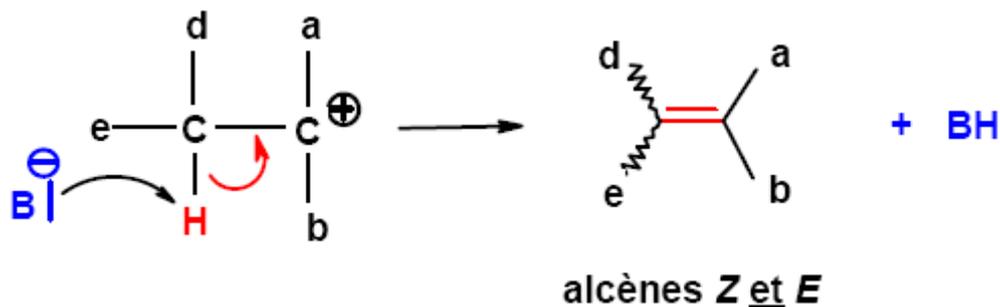
1) **Mécanisme de la réaction** : réaction en deux étapes :



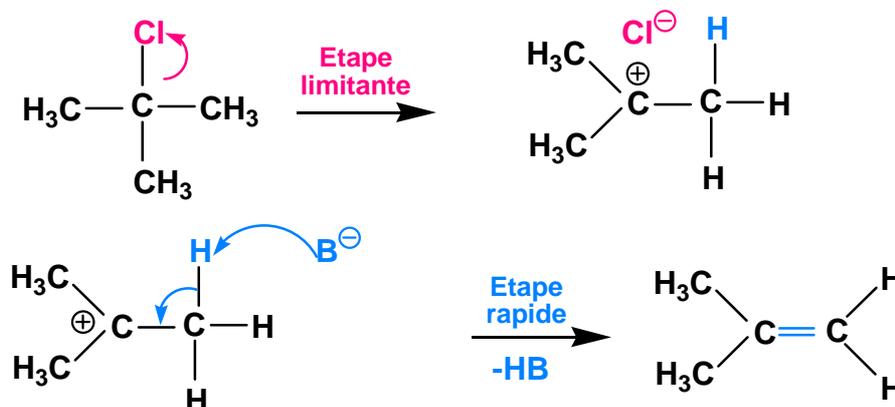
1^{ère} étape (lente et limitante par sa vitesse) : la liaison C-X se rompt sous l'influence d'un solvant polaire protique et un carbocation plan se forme :



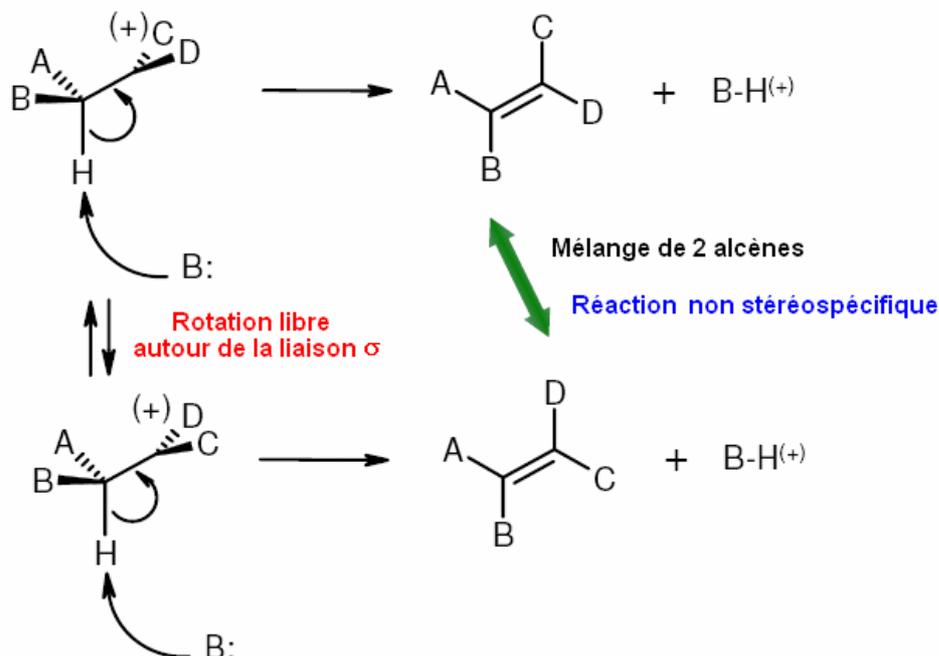
2^{ème} étape (rapide) : la base arrache un proton porté par un carbone adjacent à la liaison C-X, pour conduire à un alcène :



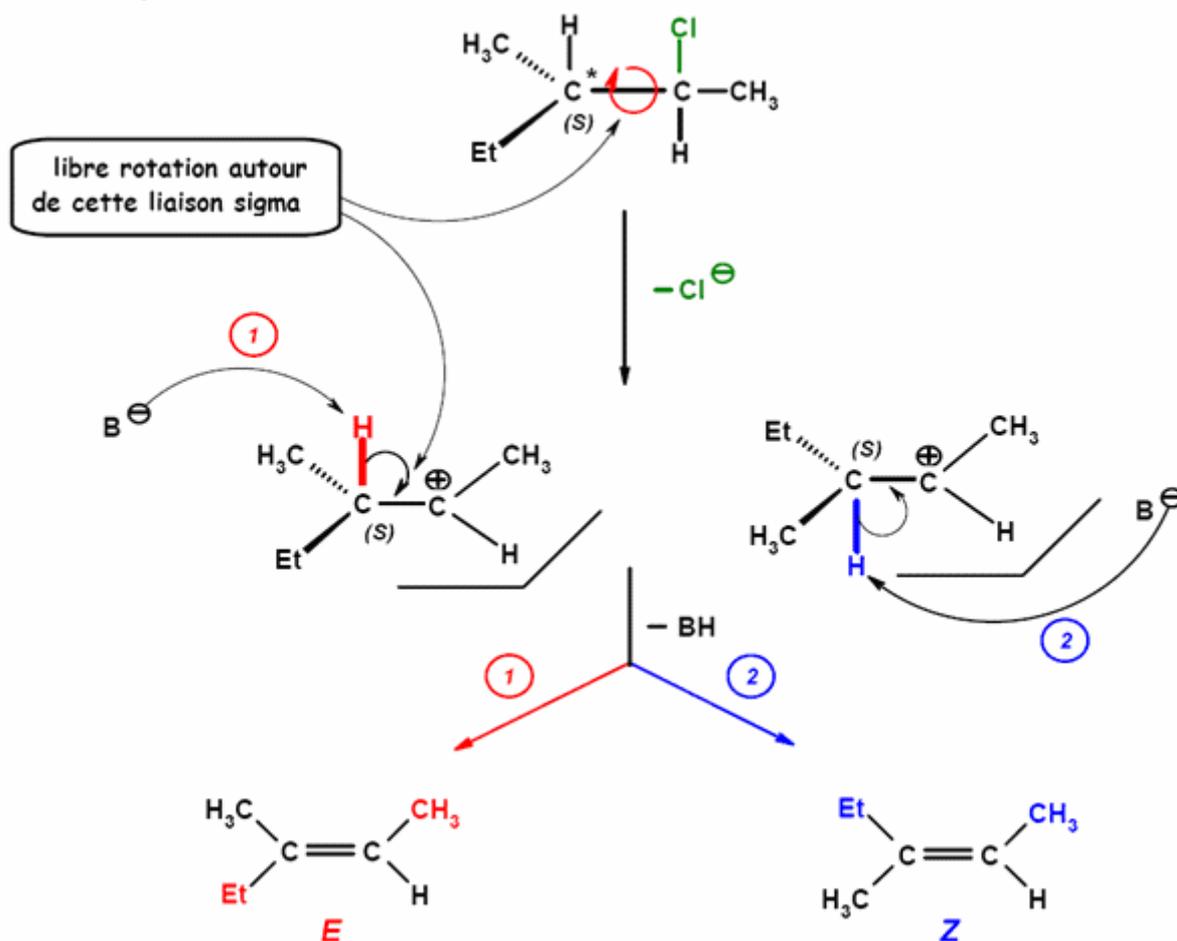
Exemple :



2) **Stéréochimie** : La réaction est une β -élimination : le H arraché est en β 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**.

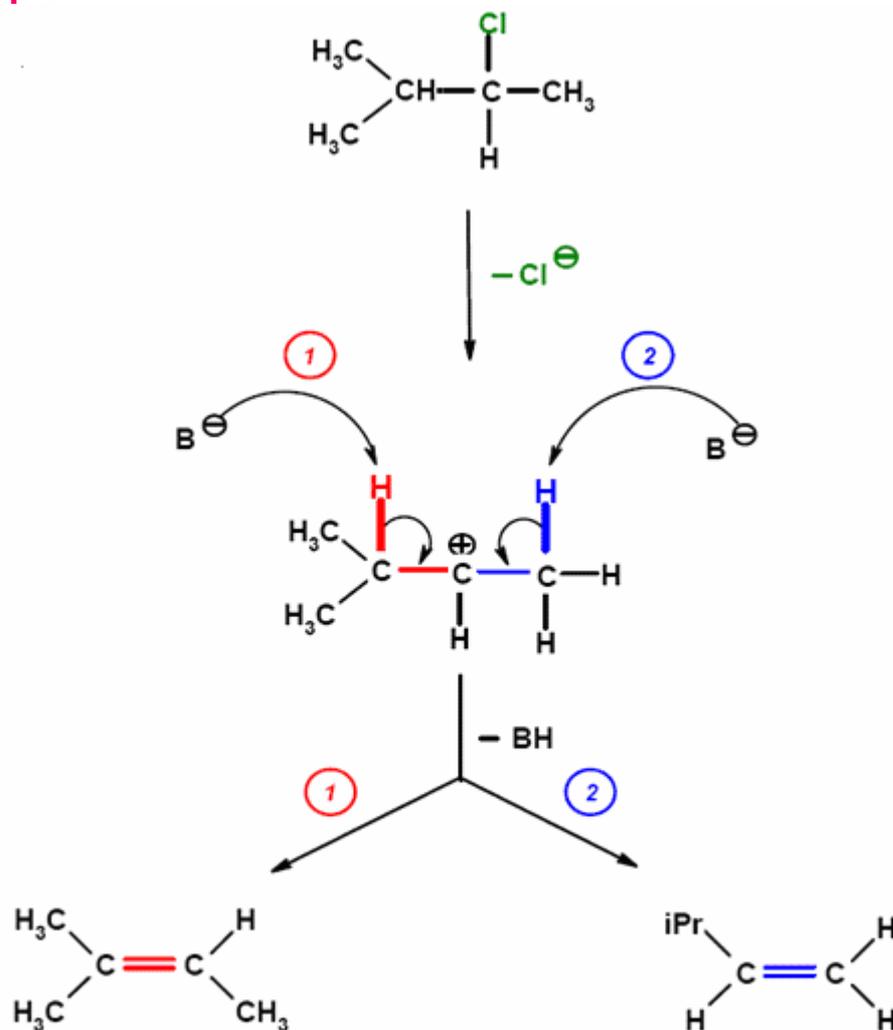


Exemple :



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 :



alcène le plus substitué

3) Vitesse de réaction : La réaction est dite d'ordre 1 ou unimoléculaire, car elle obéit à une loi de vitesse de premier ordre :

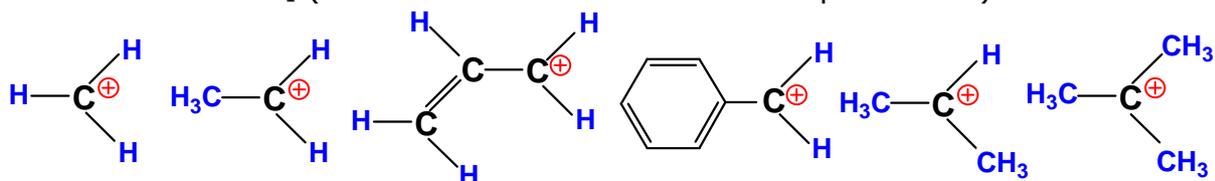
$$v = k [R-X]$$

La vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du substrat et indépendante de la concentration de la base.

4) Facteurs influençant le mécanisme E₁ :

La 1^{ère} étape du mécanisme E₁ fait intervenir un carbocation, comme dans le mécanisme S_N1. Seule l'étape rapide va différencier les deux mécanismes : on a donc compétition entre la S_N1 et la E₁.

- 1. Classe du substrat** : la présence de groupes volumineux sur le carbone lié à l'halogène accélère l'élimination de ce dernier : des groupements alkyles encombrants et **électro-donneurs** favorisent le mécanisme E₁ (**substrat tertiaire** : carbocation plus stable).



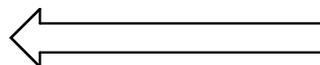
Méthyl < Primaire < Allylique ~ Benzylique ~ Secondaire < Tertiaire

Remarque : les groupements alkyles sont inductifs donneurs. Un cycle aromatique ou une double liaison sont mésomères donneurs.

- 2. Le nucléofuge** (groupe partant) : Plus la liaison C-X est polarisable (et plus longue) et plus sa rupture est facile. La longueur de liaison croît quand le volume de X augmente :



Meilleurs
groupements
partants



Mauvais
groupements
partants

- 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^{ère} étape du mécanisme (NH₃, R-NH₂, R-OH...).

- ✓ Pour un même atome nucléophile, **basicité et nucléophilie varient dans le même sens.**

Pour des dérivés oxygénés ou carbonés, la basicité et la nucléophilie diminuent quand l'atome porte des groupements attracteurs (-I ou -M).

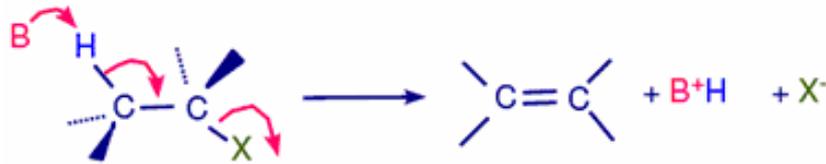


- ✓ Dans une même colonne, la nucléophilie augmente lorsqu'on se déplace vers le bas, alors que la basicité diminue.

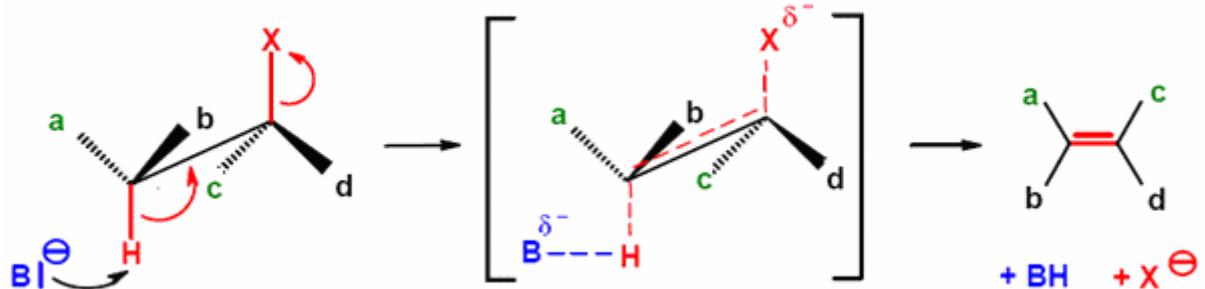
- 4. Le solvant** : Un solvant polaire protique augmente la vitesse du mécanisme E₁, en formant des liaisons hydrogène avec le nucléofuge. Celles-ci vont polariser davantage la liaison C-X et faciliter sa rupture, ce qui favorise la formation du carbocation.

III. ÉLIMINATION BIMOLÉCULAIRE (E₂)

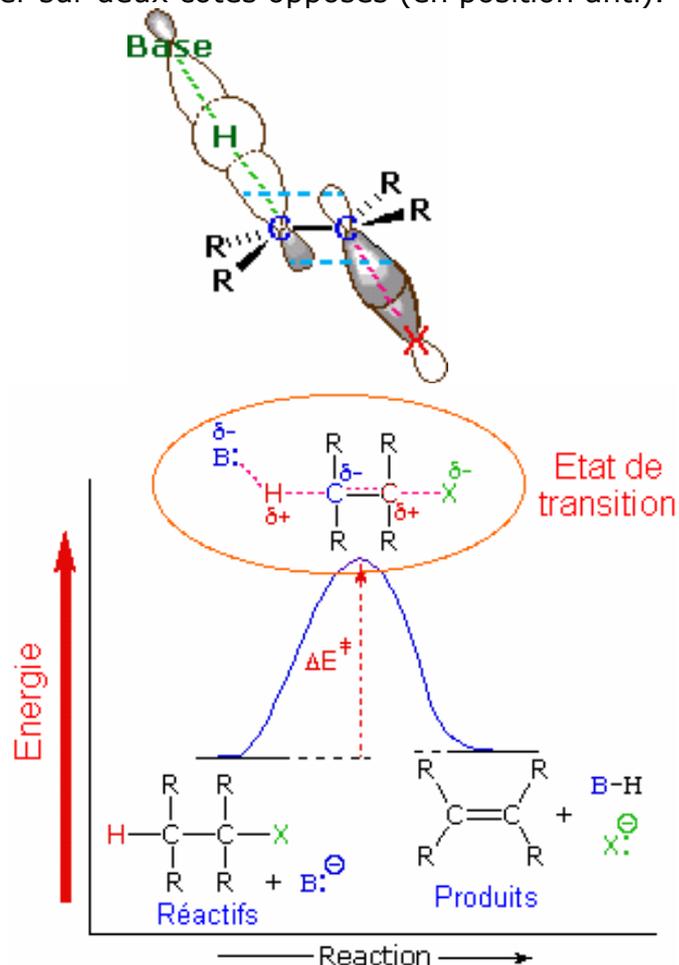
1) **Mécanisme de la réaction** : le mécanisme est concerté : passage par un état de transition.

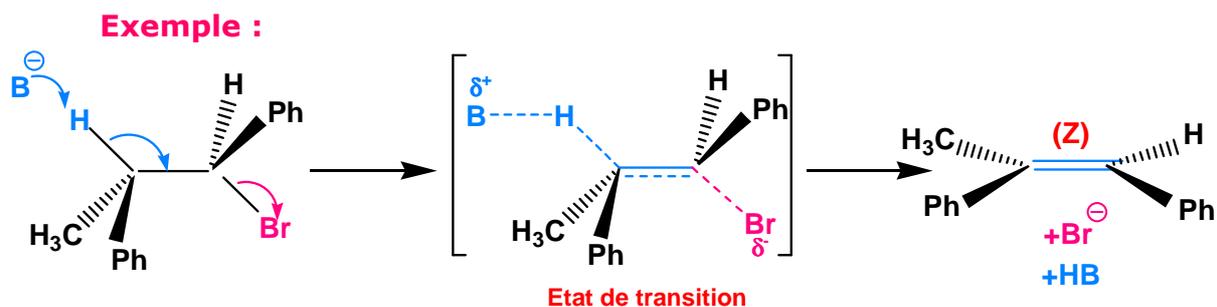


L'attaque de la base et la rupture des liaisons **C-X** et **C-H** se font simultanément : la base attaque la liaison **C-H** qui s'affaiblit, pendant que la liaison **C-X** se polarise.

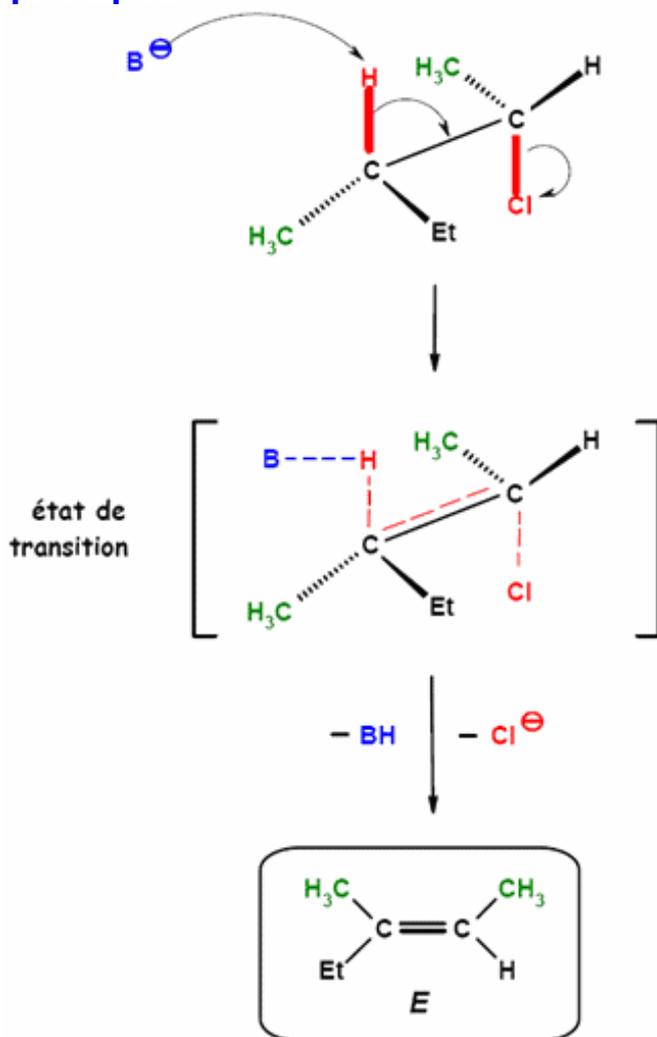


Les liaisons **C-X** et **C-H** doivent être antipériplanaire (même plan), X et H doivent se trouver sur deux côtés opposés (en position anti).





2) STÉRÉOCHIMIE : 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**.

3) **Vitesse de réaction** : Le mécanisme E_2 est bimoléculaire (ordre 2) car il obéit à une loi de vitesse de second ordre :

$$v = k [R-X] [Nu]$$

La vitesse de réaction dépend des concentrations du substrat et de la base

4) **Facteurs influençant le mécanisme E_2** :

a) **Classe du substrat** : plus la classe du substrat est élevée et plus le mécanisme E_2 est facile: la formation de l'alcène correspond à une décompression stérique.

b) **Nature du nucléofuge** (groupement partant): de même que pour le mécanisme E_1 , plus une liaison est polarisable et plus sa rupture est facile :



Meilleurs groupements partants
Mauvais groupements partants

c) **Le nucléophile** : Pour un substrat donné, plus **la base est concentrée et forte** : OH^- (soude, potasse), RO^- (alcoolates), NH_2^- (amidures), plus la réaction E_2 est favorisée.

d) **Le solvant** : un solvant polaire aprotique accélère le mécanisme E_2 , 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.

IV. TABLEAU COMPARATIF DES MÉCANISMES SN_1 , E_1 , SN_2 et E_2

Type de Réaction	SN_1 / E_1	SN_2 / E_2
Mécanisme	2 étapes $V = k[RX]$: ordre 1	1 étape $V = k[RX][Nu]$: ordre 2 $V = k[RX][B]$: ordre 2
Intermédiaire	Carbocation	Etat de transition
Stéréochimie	Non stéréospécifique : Attaque Nu des 2 côtés du plan Libre rotation autour de C-C SN_1 : Mélange racémique E_1 : 2 alcènes Z et E	stéréospécifique : Attaque dorsale du Nu Inversion de Walden H et X anticoplanaires SN_2 : Inversion de configuration. 1 seul énantiomère E_2 : 1 seul alcène

Influence du substrat	CCIII >> II > I (stabilisation de l'intermédiaire)	SN ₂ : Substrat I > II >> III (déstabilisation de l'état de transition par encombrement stérique) E ₂ : plus la classe est élevée et plus la réaction est rapide
Influence du Nucléophile	SN ₁ : nucléophile faible. E ₁ : base faible diluée et mauvais Nu	SN ₂ : bon nucléophile. E ₂ : base forte concentrée et mauvais Nu
Influence du solvant	les solvants polaires protiques facilitant la formation de carbocation par liaisons hydrogène	les solvants polaires aprotiques solvatant le cation associé au nucléophile

Remarque : Toute molécule possédant un doublet d'électron est à la fois une base et un nucléophile et toute espèce arrachant un proton est une base. Par conséquent, une espèce nucléophile (**caractère cinétique**) est aussi une espèce basique (**caractère thermodynamique**), il y a donc parfois compétition entre ces deux caractères et l'issue d'une réaction dépend de celui de ces deux caractères qui prédomine.

Références & Bibliographie conseillée

- McMurry, John, *Chimie organique - les grands principes*, Dunod, 2000.
- www.edu.upmc.fr/sdv/docs_sdvbmc/Licence/chimieorga/Chap2.pdf