

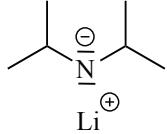
- Les éliminations : des réactions compétitives des substitutions.

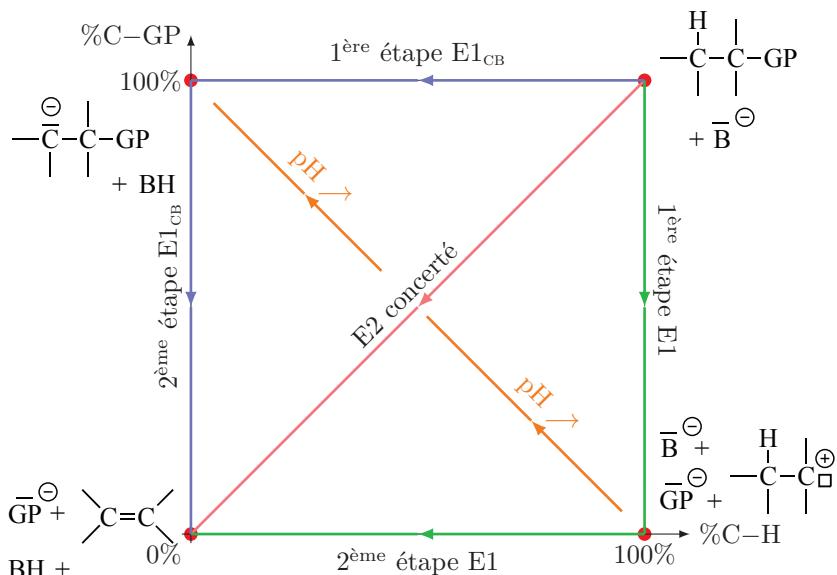
Bilan des réactions de β -éliminations

Un nucléophile possède au moins un doublet non liant qui lui confère également des propriétés basiques : la basicité l'emporte sur la nucléophilie d'autant plus facilement que la *base B* est *forte* (éventuellement chargée B^-). Un *chauffage* modéré à fort (au moins 50°C) augmentera encore la proportion de processus d'élimination, pour un halogénoalcan possédant au moins *un atome d'hydrogène en position β !* Dans ces conditions, il subit la réaction suivante dite de β -élimination :



En pratique, le choix de la base forte est assez limité : elle doit être soluble dans le milieu réactionnel avec l'halogénoalcan. Il s'agit fréquemment de la base conjuguée du solvant.

Formule	Nom	Solvant usuel	pK_a
HO^-	anion hydroxyde	éthanol, mélange eau-éthanol	14
RO^-	anion alcoolate	alcool (son acide conjugué)	15-18
	diisopropylamide de lithium (LDA)	mélange de solvants (dont diisopropylamine)	35

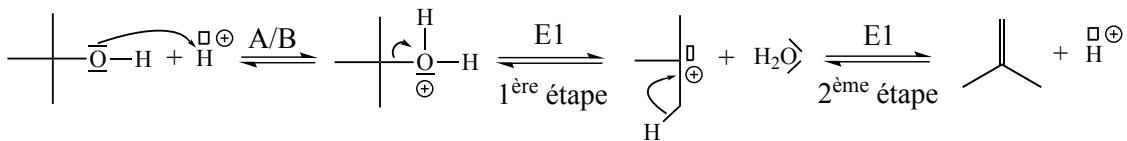


- Sur les alcools en milieu acide : le mécanisme E1 (cf. séance sur les alcools)

E1 : un mécanisme dissociatif

Les conditions opératoires nécessaires pour observer cette réaction sont :

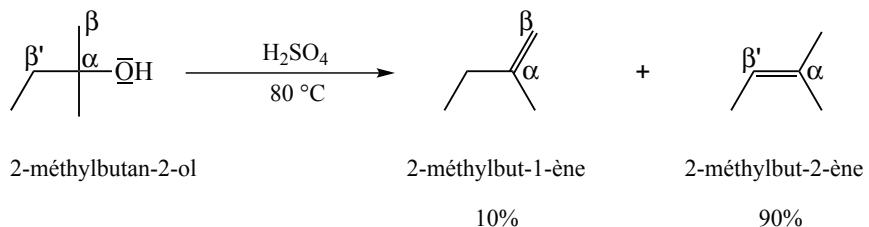
- l'utilisation d'un acide fort comme H_2SO_4 ;
- le chauffage du milieu réactionnel ;
- l'utilisation privilégiée d'*alcool tertiaire* comme substrat.



E1 : un mécanisme régiosélectif et partiellement stéréosé-

La régiosélectivité est gouvernée par la *règle de Saytsev* : « l'alcène majoritairement obtenu est l'*alcène le plus stable* ». Par ordre de priorité l'alcène le plus stable est :

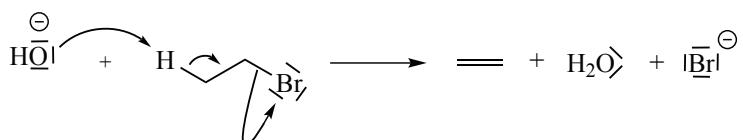
1. l'alcène *conjugué* si des formes mésomères peuvent être écrites,
2. l'alcène *le plus substitué* dans le cas général,
3. l'alcène de *configuration E* plutôt que le *Z*.



- Sur les halogénoalcanes en milieu basique : le mécanisme E2

E2 : un mécanisme concerté

Il s'agit du mécanisme *synchrone*. Comme la S_N2, c'est une réaction d'ordre 2 qui se déroule en une seule étape (réaction *concertée*) :

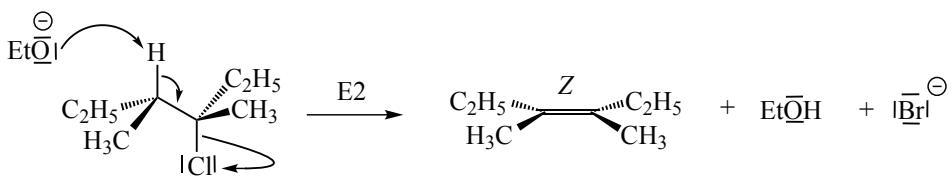


E2 : un mécanisme régiosélectif

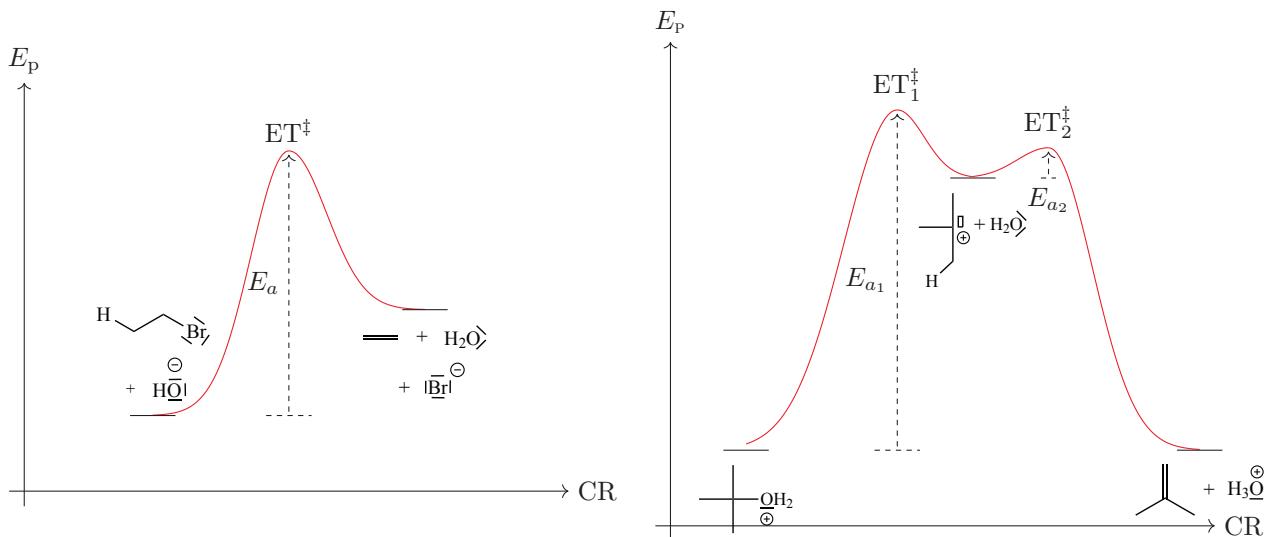
La régiosélectivité est également gouvernée par la *règle de Saytsev*.

E2 : un mécanisme stéréosélectif et stéréospécifique *anti*

Lors de la réaction, les liaisons ${}^\alpha\text{C}-\text{X}$ et ${}^\beta\text{C}-\text{H}$ sont en position antipériplanaire :



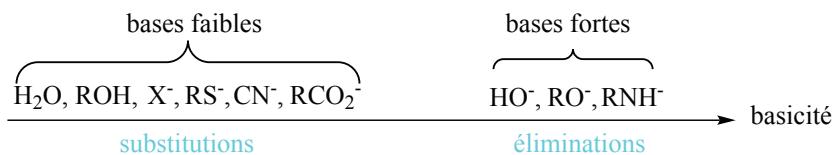
- ▶ Profils énergétiques E1 et E2 comparés :



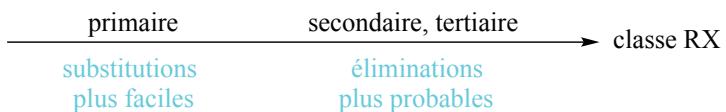
- ▶ Compétitions S_N/E.

Facteurs favorisant les éliminations

- ▶ Plus le nucléophile est basique, plus la proportion de produits d'élimination augmente :



- ▶ Les réactions acido-basiques sont peu sensibles à l'encombrement. *A contrario*, plus une espèce est encombrée, moins elle est nucléophile :



- ▶ Une élévation de la température du milieu réactionnel favorise les réactions de β -éliminations.

- ▶ En milieu très basique : le mécanisme E1_{CB} (cf. séances sur les carbonyles)

E1_{CB} : un mécanisme avec passage par la base conjuguée

Il s'agit d'un mécanisme *dissociatif* avec passage par un carbanion. Il s'observe essentiellement lorsqu'on est en présence d'un mauvais nucléofuge (hydroxyde, amine), en α d'une double liaison C=O :

