

MECANISME REACTIONNEL

REACTIONS DE L'ELIMINATION

Présenté par:

Dr. SOUDANI Wafa

Maitre de conférences en Chimie Thérapeutique

Avril 2021

Plan de cours

Introduction.

- I. Mécanisme de l'Élimination monomoléculaire E1
- II. Mécanisme de l'Élimination bimoléculaire E2
- III. Comparaison E1/ E2
- IV. Compétition Élimination E/ Substitution nucléophile SN

Introduction

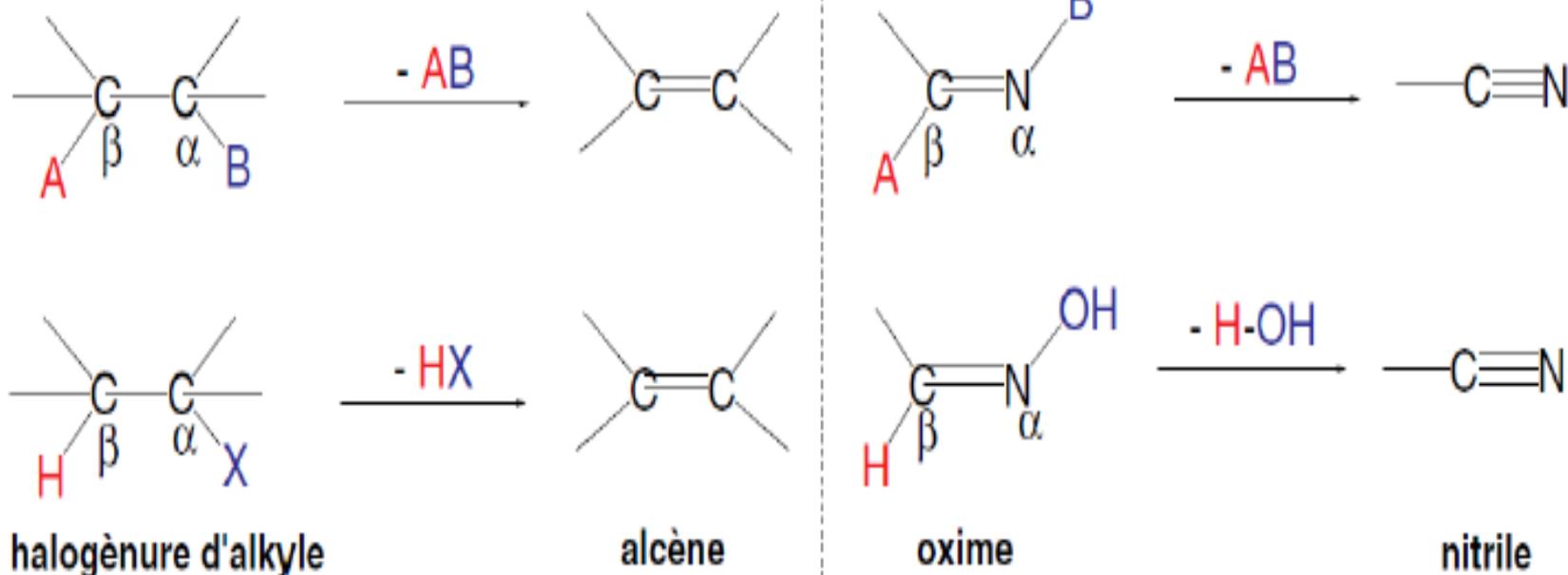
Le terme « élimination » est utilisé en chimie pour désigner le retrait intramoléculaire, sans remplacement, de deux groupes ou atomes **A** et **B** portés par un ou deux éléments.

A et **B** représentent chacun une partie d'une molécule **AB** où **A** est le plus souvent **H** et **B** un groupe *électroattracteur -I*.

Si les deux éléments sont adjacents, il s'agit alors d'une β -élimination (ou élimination-1,2) : elle conduit à *la formation d'une double ou triple liaison*.

Ce type d'élimination est le plus fréquent.

β -élimination



Ce type de réaction correspond plus ou moins à la réaction inverse de la réaction d'addition. 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^+ , NH_2^-).

I. *Élimination monomoléculaire (E1) :*

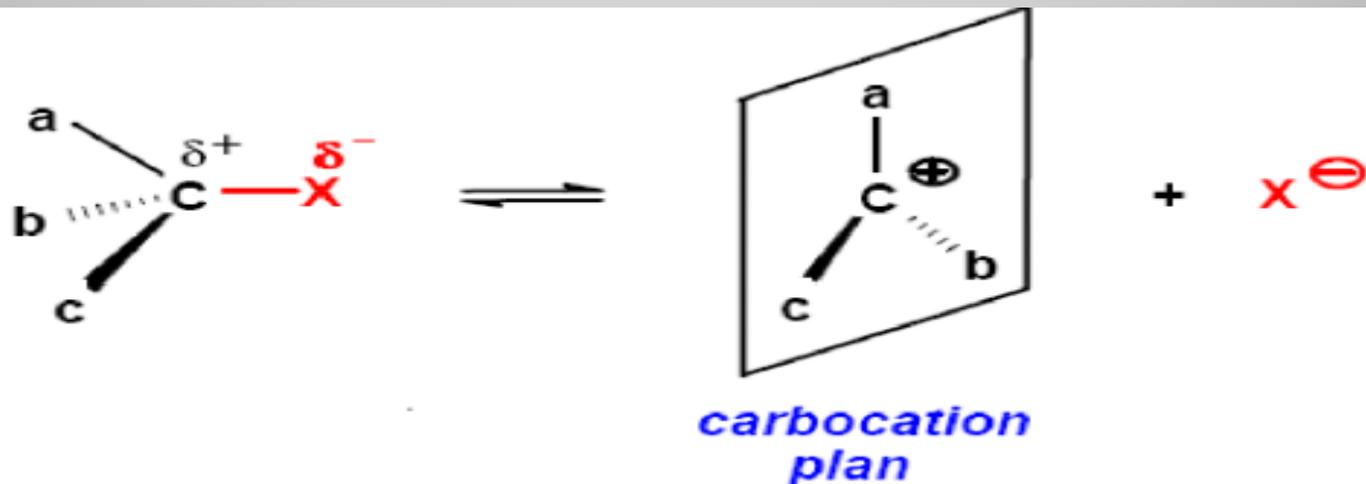
1. Mécanisme général:

L'élimination monomoléculaire E1 a un mécanisme proche de celui de S_N1.

Il est aussi constitué de deux étapes :

➤ Première étape : Formation d'un carbocation plan

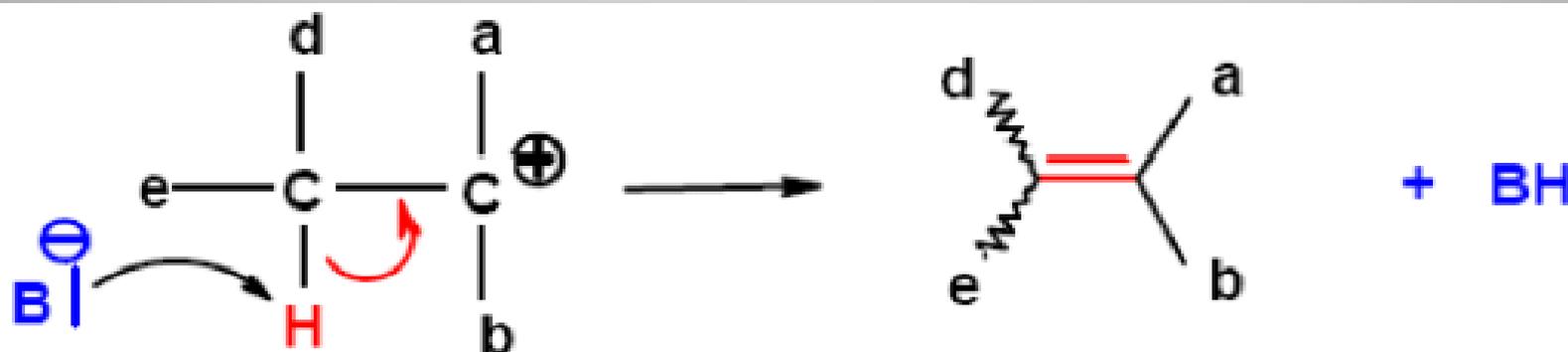
Consiste en l'ionisation de la liaison C-X du substrat où X est un groupe électroattracteur, nucléofuge.



Cette ionisation s'effectue sous l'action d'un solvant polaire (solvolyse) qui est souvent la base, avec formation d'un carbocation et d'un anion. Cette étape est identique à la première étape de S_N1, cette étape est lente.

➤ *Deuxième étape : Attaque de la base*

C'est une étape rapide au cours de laquelle la base attaque le proton sur le carbone en β et l'alcène est formé.



alcènes Z et E

2. La cinétique de la réaction:

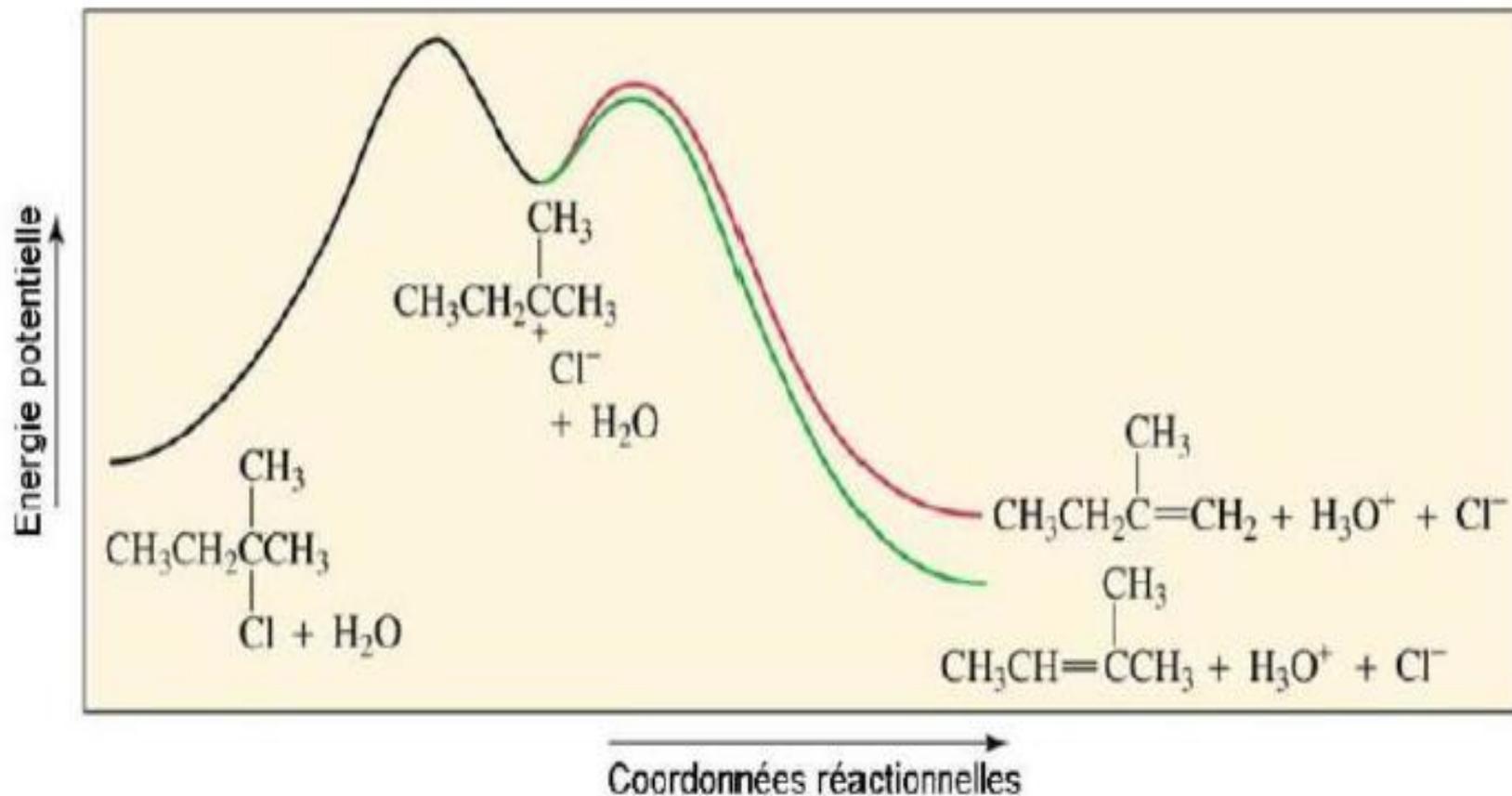
Comme pour le mécanisme S_N1 , c'est la première étape (lente) qui détermine la vitesse de la réaction. Seul le substrat intervient dans cette étape, ainsi l'équation de la vitesse d'un mécanisme $E1$ est la suivante:

$$V = k_1 \cdot [R-X]$$

avec k_1 = « constante de vitesse de 1^{er} ordre »

Ce genre de réaction est dit du *premier ordre* par rapport au substrat R-X et *monomoléculaire*, car seule la concentration en substrat intervient dans l'équation de vitesse.

Exemple : Diagramme énergétique de l'élimination E1 du 2-chloro-2-méthylbutane

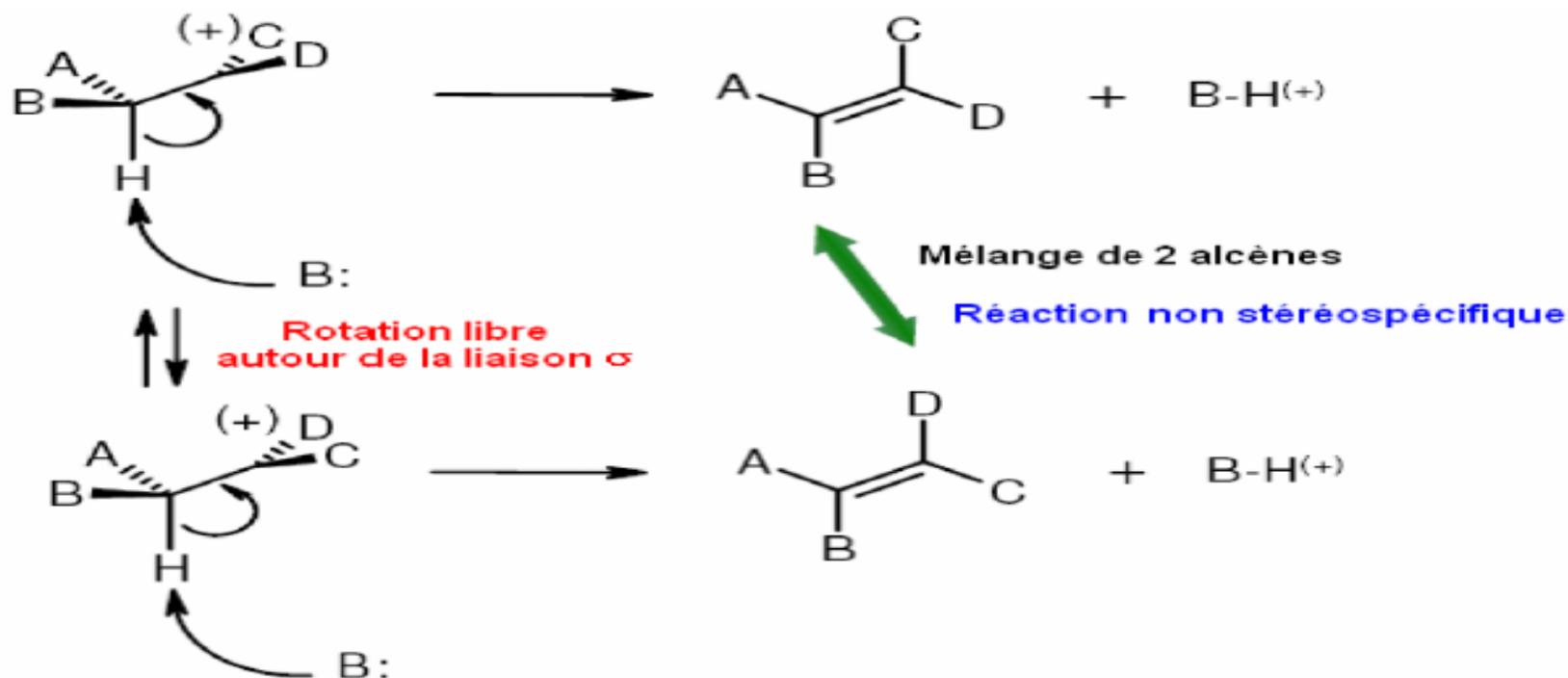


3. Conséquences stéréochimiques:

La réaction est une β -élimination : le H arraché est en β de l'atome de carbone portant le groupe électroattracteur.

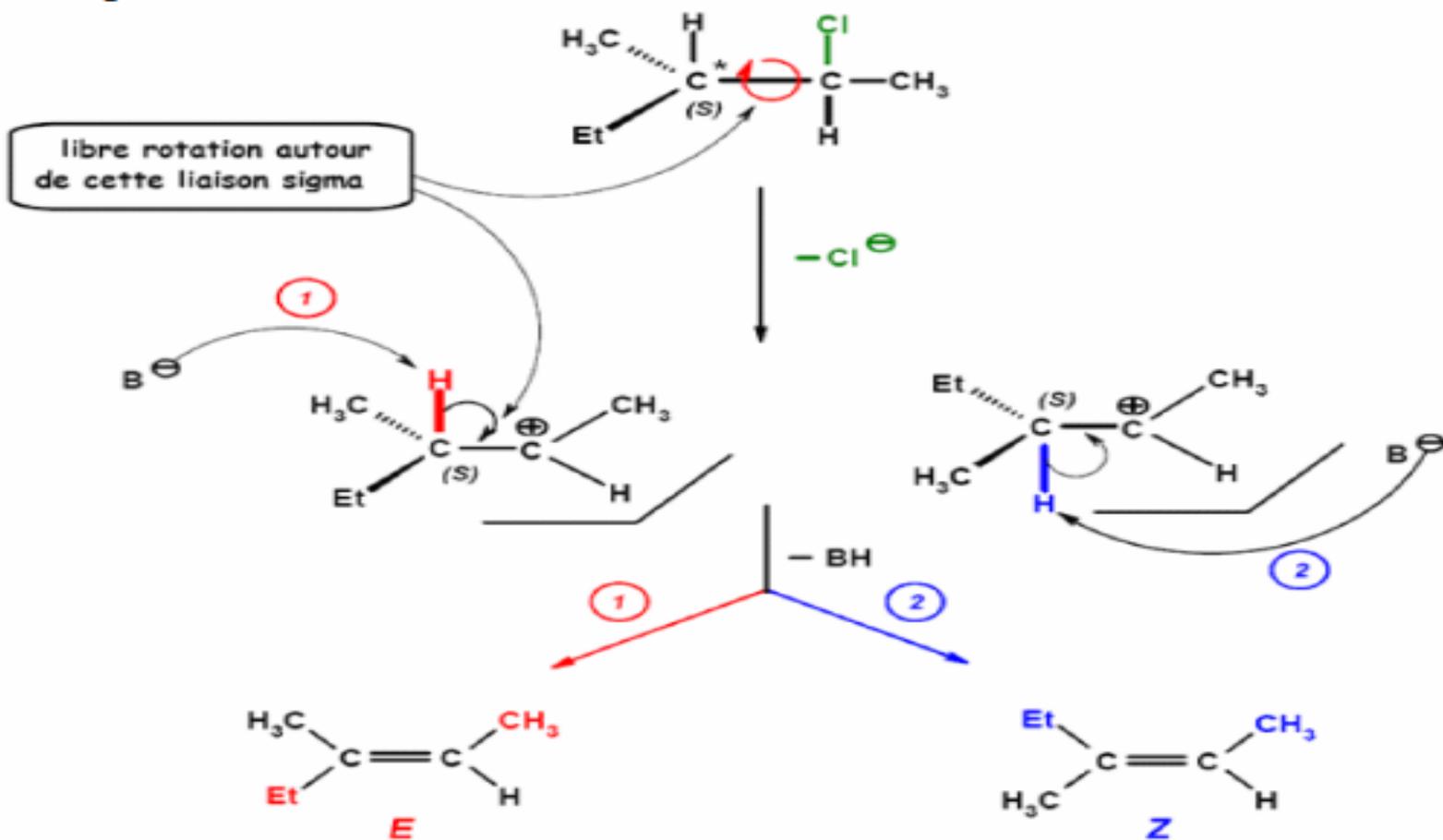
La réaction conduit à un mélange de stéréoisomères Z et E , à cause de la libre rotation autour de la liaison

C-C : Réaction **non stéréospécifique**.



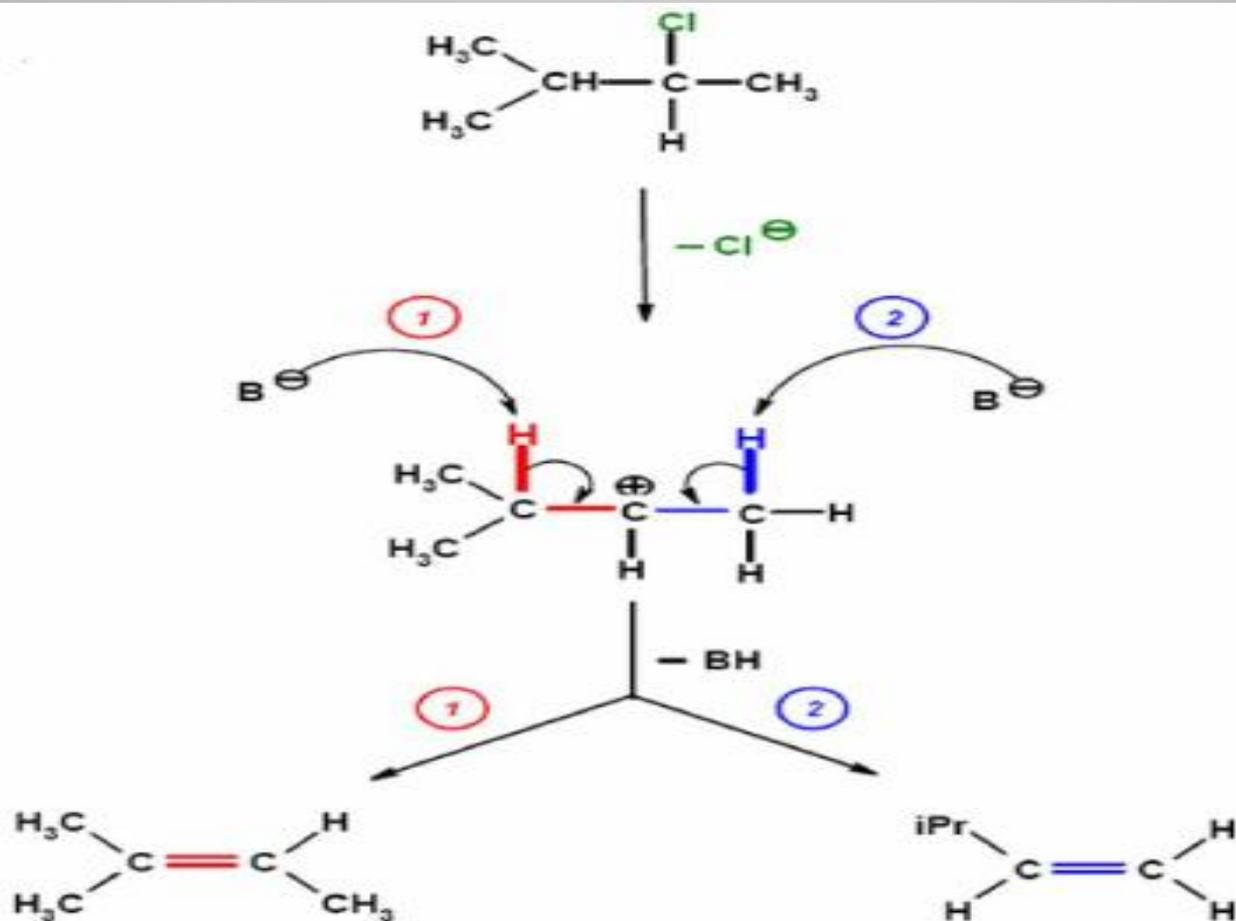
On obtiendra en général un *mélange de ces deux isomères* avec une certaine prédominance de la forme *E* qui est en général la plus stable.

Exemple:



Règle de SAYTZEF

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 **régioselective**.

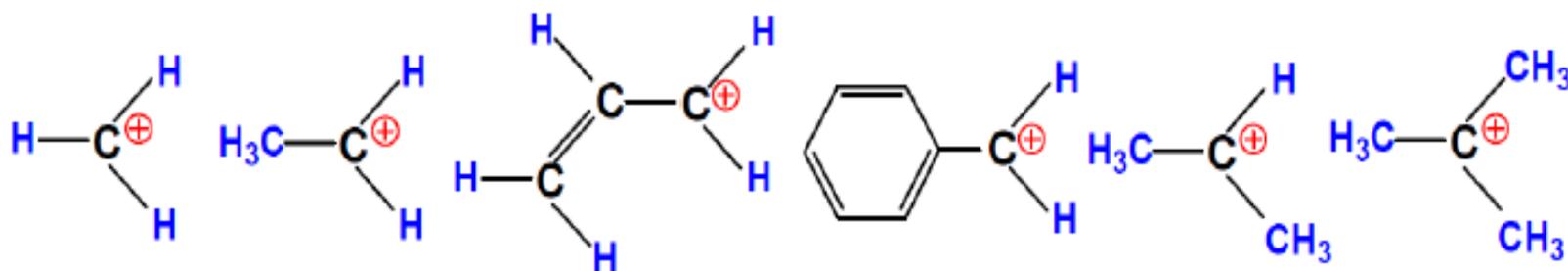


4. Facteurs influençant le mécanisme E1:

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*.

✚ Influence du substrat:

La présence de groupes volumineux sur le carbone lié au nucléofuge 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

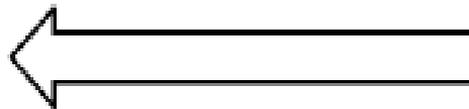
✚ Influence du nucléofuge:

Plus la liaison C-X est *polarisable (et plus longue)* et plus sa rupture est facile.

La longueur de liaison croit quand le volume de X augmente :



Meilleurs
groupements
partants



Mauvais
groupements
partants

✚ Influence de 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 (NH_3 , R-NH_2 , R-OH ...).

✚ Influence du solvant:

La polarité du solvant est nécessaire en raison de la solvolysé du substrat comme pour S_N1 . Un solvant *polaire protique* augmente la vitesse du mécanisme E1, en formant des liaisons hydrogène avec le nucléofuge. Celles-ci vont polariser d'avantage la liaison C—X et faciliter sa rupture, ce qui favorise la formation du carbocation.

II. *L'élimination bimoléculaire (E2) :*

C'est une réaction au cours de laquelle deux groupes adjacents d'un squelette carboné sont enlevés, mais cette fois-ci en une seule étape, il s'agit d'une élimination bimoléculaire dont les modifications des liaisons ont lieu à l'état de transition.

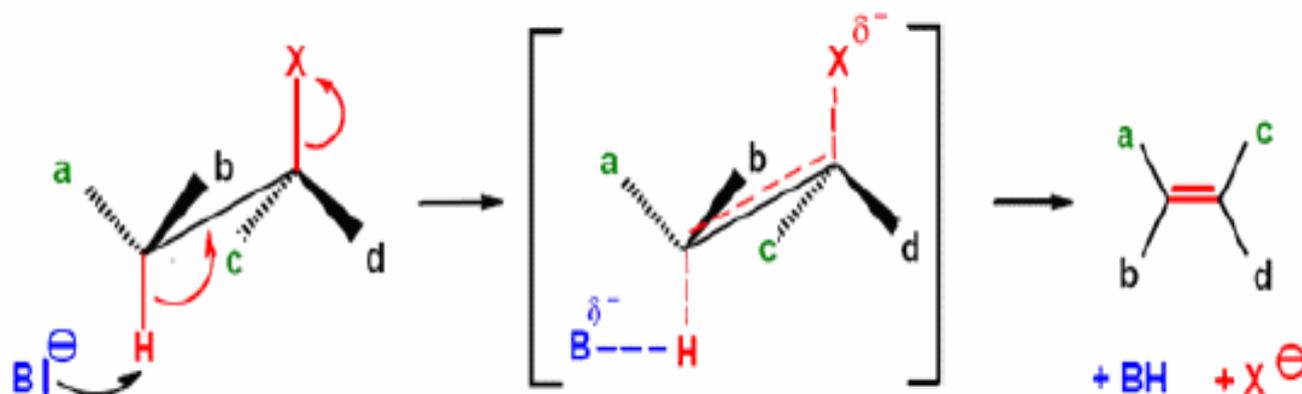
Au cours de ce type de réaction trois événements se produisent :

1. La déprotonation par la base.
2. L'éjection du groupe sortant.
3. La réhybridation des centres carbonés de sp^3 en sp^2 pour fournir les deux orbitales p de la liaison double naissante.

La réaction E2 est la réaction la plus courante pour la synthèse des alcènes au laboratoire.

1. Le mécanisme général :

Le mécanisme est concerté (passage par un état de transition) l'attaque du proton par la base, la formation de la double liaison carbone-carbone et l'élimination du nucléofuge ayant lieu simultanément.



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 cotés opposés (en position anti).

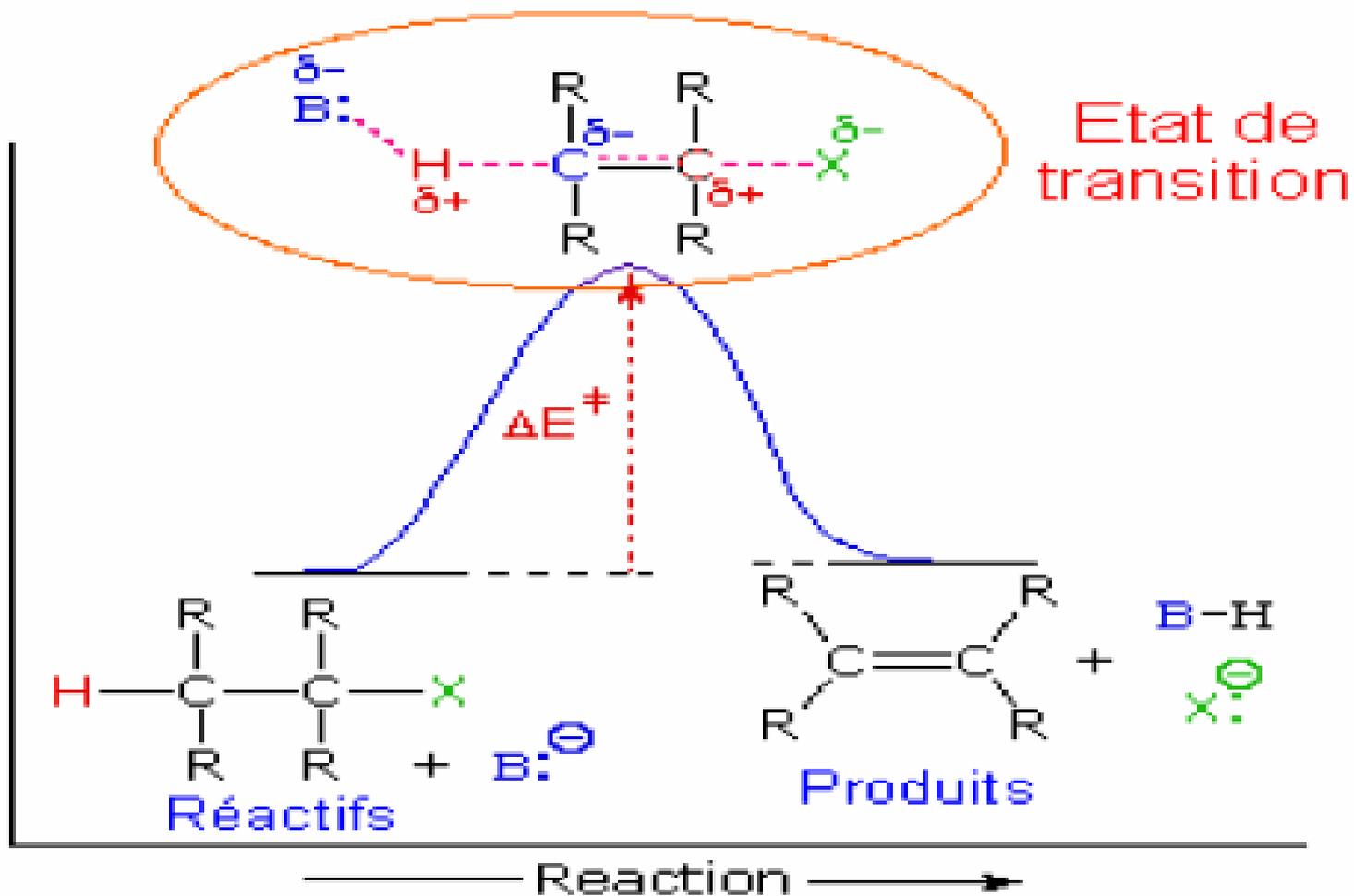
2. Cinétique de la réaction :

Ces réactions d'élimination sont d'ordre global égal à deux la vitesse de réaction dépend de la concentration du substrat ainsi que celle de la base. L'équation de vitesse est la suivante:

$$V = k_2 \cdot [R-X] \cdot [B^-]$$

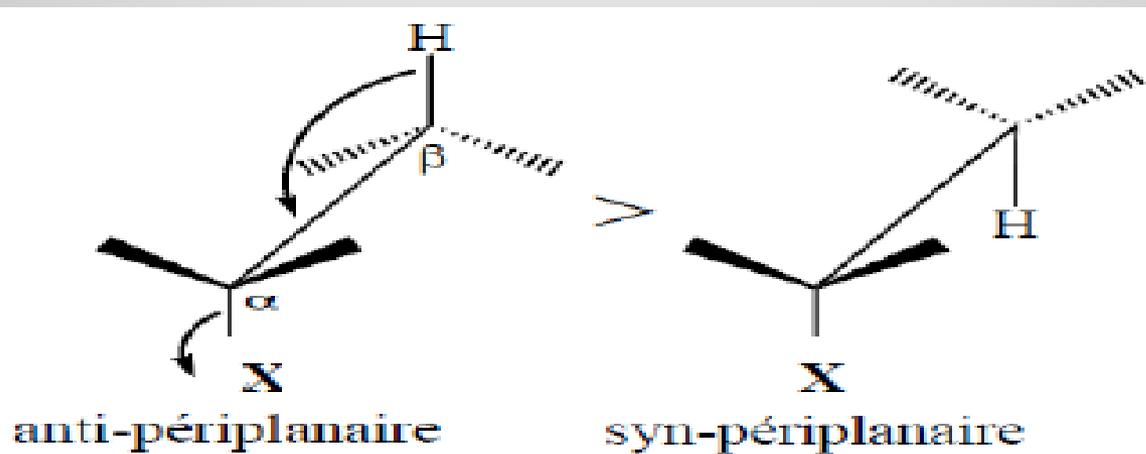
Avec k_2 = « constante de vitesse de 2^{ème} ordre »

Energie



3. Conséquence stéréochimique :

L'élimination se fait **exclusivement** quand H et X sont antipériplanaires c'est-à-dire dans un même plan, en position antiparallèle (situés de part et d'autre de la future double liaison) ; cette disposition minimise la répulsion entre les électrons de la liaison H-C_β qui vont venir former la double liaison >C=C< et ceux de la liaison C_α-X et permet le meilleur recouvrement des orbitales engagées dans la réaction.



a. Régiosélectivité

La réaction est régiosélective obéit à la règle de **SAYTZEV**.

Règle de SAYTZEV

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**.

➤ **Exceptions à la règle de SAYTSEV**

L'expérience montre que, selon la structure du produit de départ et la nature de la base, le sens de l'élimination peut être différent : on obtient soit l'alcène le plus substitué (*Règle de Saytsev*), soit l'alcène le moins substitué (*Règle de Hoffmann*).

Facteurs	Saytsev (alcène le plus substitué)	Hoffmann (alcène le moins substitué)
Substrat	Peu encombré	Très encombré
Nucléofuge	Petit	Volumineux
Base	Petite	Volumineuse

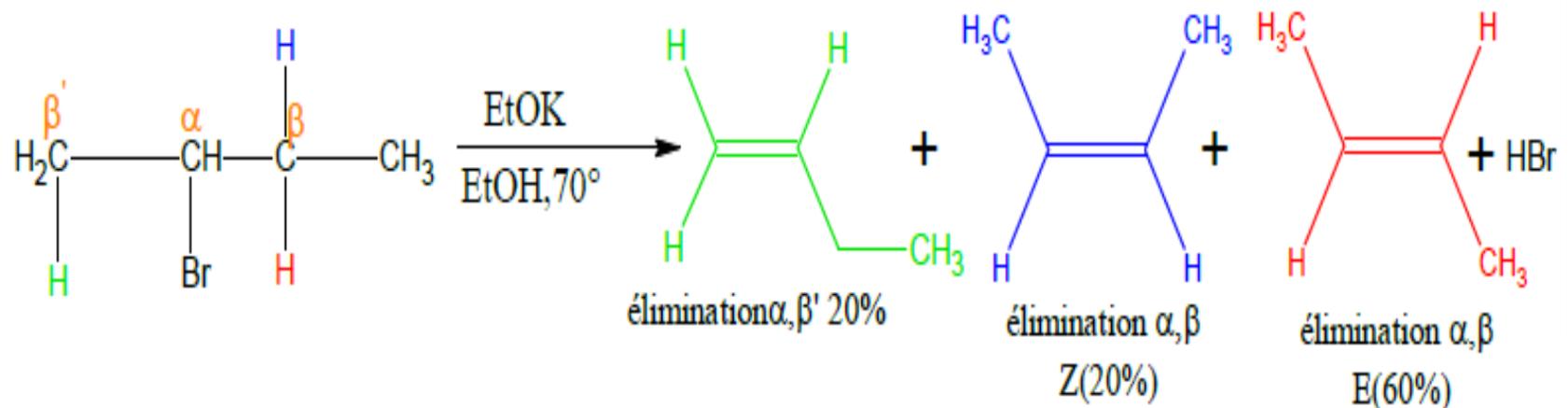
b. Stéréosélectivité

les réactions *E2* sont *stéréospécifiques*.

- une molécule qui possède deux carbones asymétriques de configurations respectives (R) ou (S) impose celle de l'alcène obtenu et on aura soit l'alcène de configuration (Z) soit celui de configuration (E) et non un mélange.

- Cas où l'alcène formé est disubstitué

Lorsqu'un alcène disubstitué est formé : $RHC=CHR'$, l'alcène E est majoritaire.



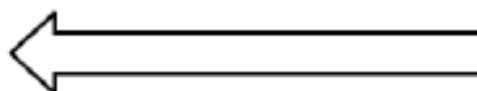
4. Facteurs influençant le mécanisme E2 :

- 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 (groupe partant)**: de même que pour le mécanisme E1, plus une liaison est polarisable et plus sa rupture est facile.

La longueur de liaison croît quand le volume de X augmente :



**Meilleurs
groupements
partants**



**Mauvais
groupements
partants**

c) **Le nucléophile (la base)** : Contrairement à la réaction $E1$, *l'intervention de la base est indispensable lors d'une $E2$* , tout comme l'intervention du nucléophile est indispensable lors d'une S_N2 ; ceci a pour conséquence directe l'apparition de la concentration de cette base dans l'équation de vitesse de $E2$. Pour un substrat donné, il faut en général des *bases assez fortes* pour qu'une $E2$ ait lieu plus **la base est concentrée et forte** : OH^- (soude, potasse), RO^- (alcoolates), NH_2^- (amidures), plus la réaction $E2$ est favorisée.

si la base utilisée est trop faible et présente de plus un fort caractère nucléophile comme : les ions iodure ou acétate, la réaction aura tendance à emprunter la voie S_N2 . Voici une série de bases classées par ordre d'efficacité décroissante pour les $E2$.



d) **Le solvant** : un solvant polaire aprotique accélère le mécanisme E2, 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.

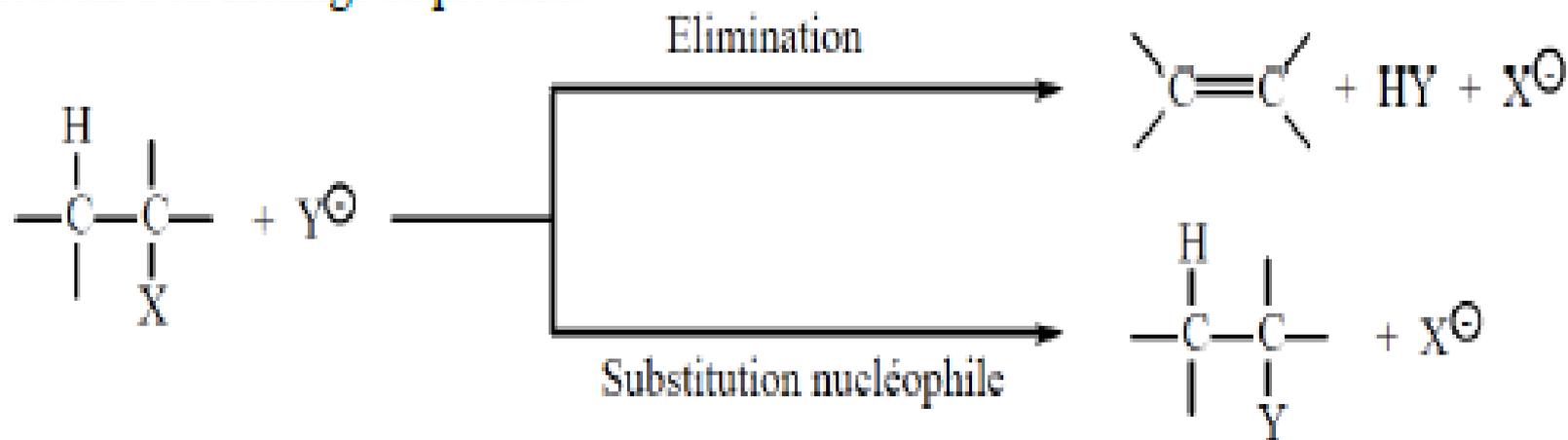
III. Comparaison E_1, E_2 :

Point de comparaison	E1	E2
Cinétique	Unimoléculaire Réaction d'ordre 1	Bimoléculaire Réaction d'ordre 2
Mécanisme	Se fait en 2 étapes	Concerté(1 étape)
stéréochimie	<ul style="list-style-type: none"> • Régiosélective • Non stéréospécifique: libre Rotation autour de C-C et obtention de Mélange de deux alcènes Z et E avec E majoritaire. 	<ul style="list-style-type: none"> • H et X doivent être antipériplanaire • <i>Trans</i> élimination • Régiosélective : donne l'alcène le plus substitué « <i>règle Saytsev</i> » Exception « <i>règle Hoffman</i> » <ul style="list-style-type: none"> • Stéréospécifique : donne des alcènes E ou Z à partir d'un composé dans les deux carbones qui subissent l'élimination sont asymétrique
substrat	C III >> C II > C I (règle de Saitsev)	Classe élevée
nucléofuge	Un bon nucléofuge	Bon nucléofuge
Base	Base faible diluée et mauvais nucléophile	Base forte et concentrée
solvant	Polaire protique	Polaire aprotique

IV. Competition Substitution/Elimination:

IV. *Compétition Substitution/Élimination:*

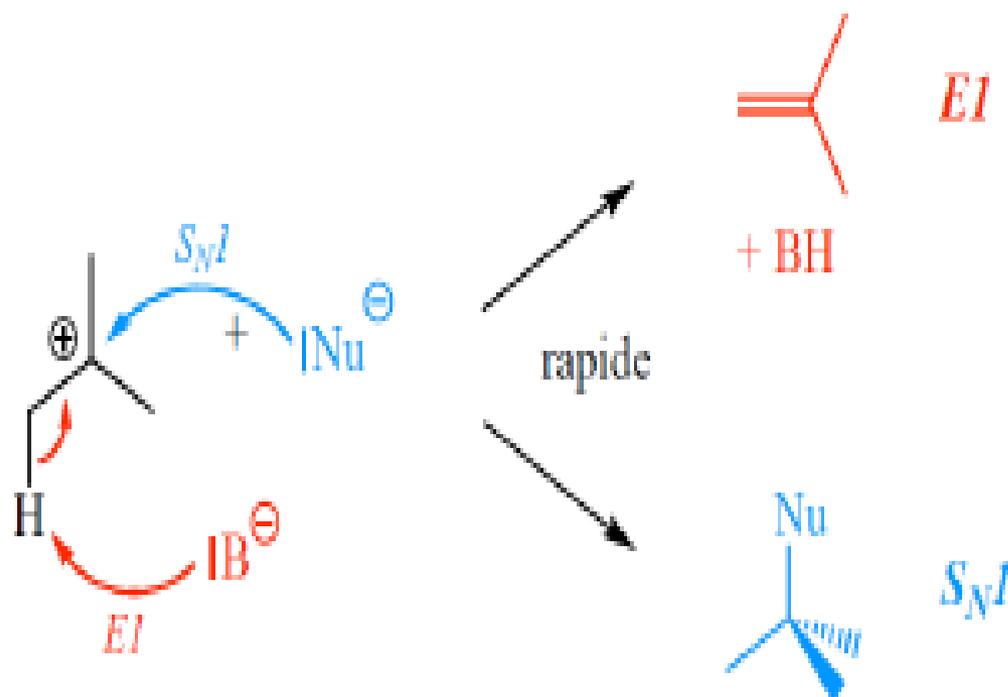
Dans ces deux types de réactions, nous utilisons les mêmes substrats et les mêmes réactifs. Donc il y a pratiquement toujours une concurrence entre ces deux mécanismes et l'on aboutit souvent à un mélange de produits.



Les facteurs qui peuvent influencer cette compétition et orienter la réaction selon une élimination ou une substitution sont nombreux : *nature du substrat, du réactif et du solvant, température, concentration...*

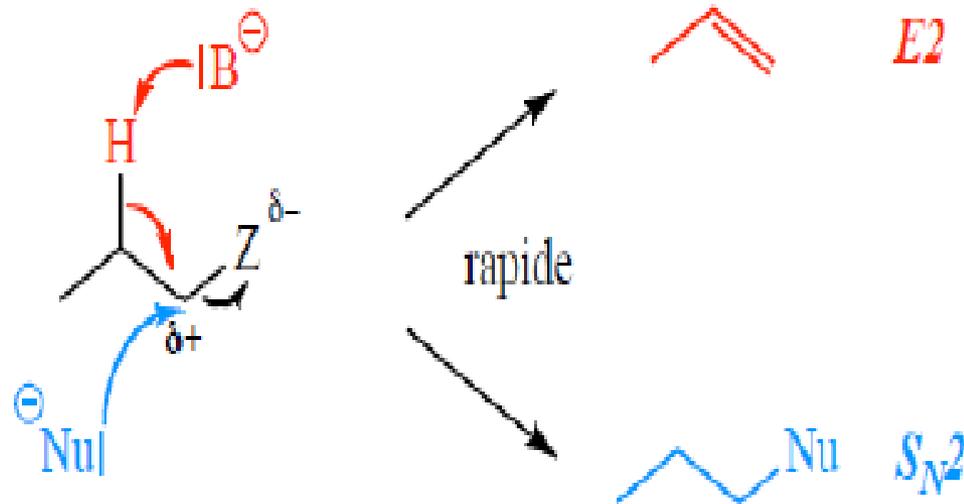
Compétition $E1, S_N1$:

Il existe donc une compétition entre le mécanisme S_N1 et $E1$ puisque l'action de la base pourrait s'orienter *a priori* sur le carbocation (mécanisme S_N1).

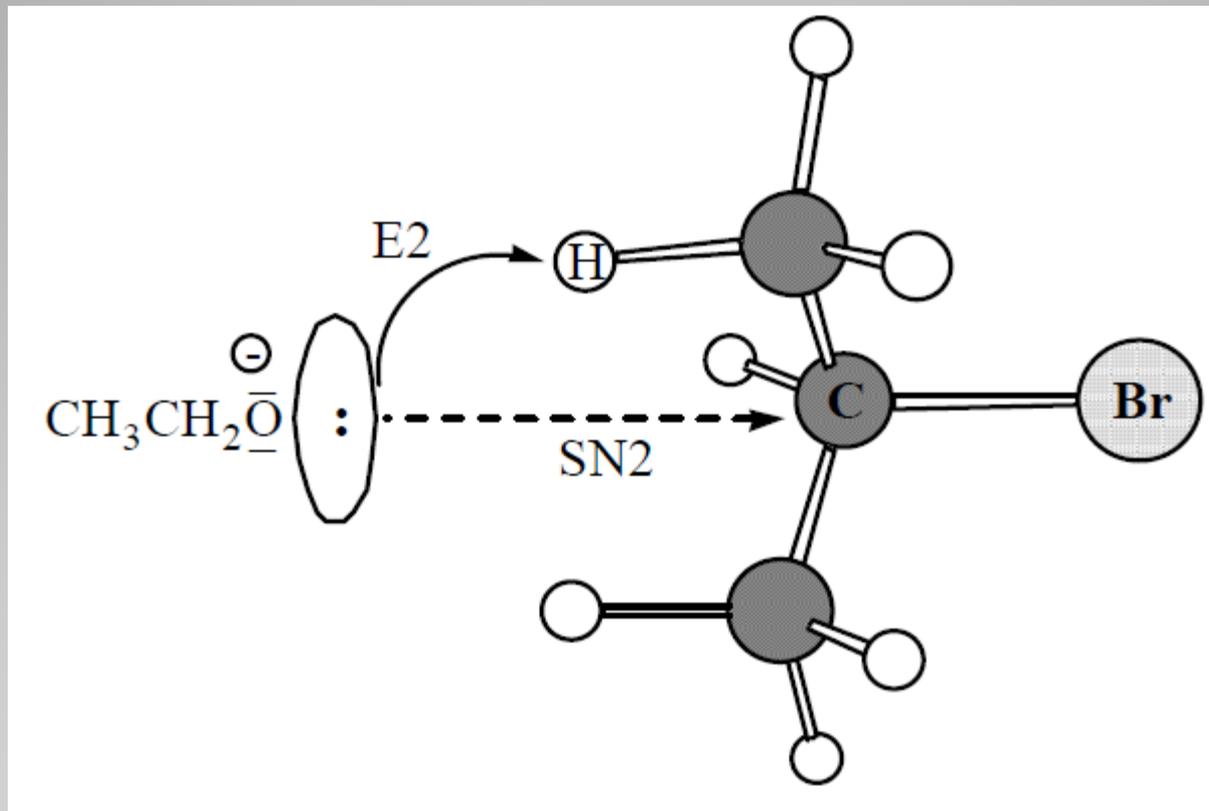


Compétition E2 / SN2

La réaction d'élimination E2 est en compétition avec la réaction de substitution nucléophile SN2.



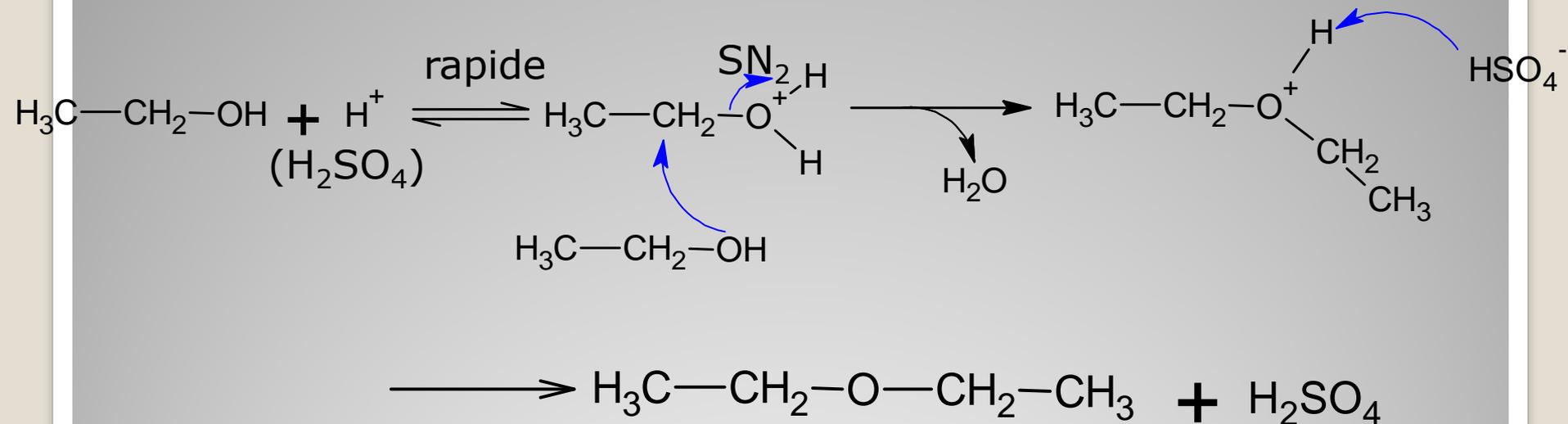
Exp. SN2/E2



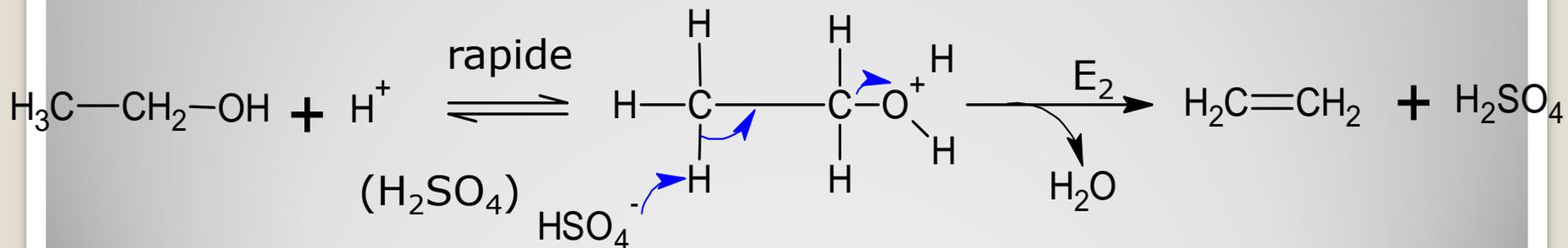
Facteurs influençants

Type de réaction	Substitution	Elimination
Influence du substrat	▼ Encombré	▲ Encombré
Influence du réactif	Nucléophiles puissant	Faiblement nucléophiles
Influence de la Temp ^o	+	++

À 70°C



À 120°C



Références bibliographiques

- V.Schore, P.Depovere. Traité de Chimie organique. Département De Boeck Université. 3^{ème} Edition De Boeck, Paris, Bruxelles,(1999).
- P. Arnaud, B. Jamart, J. Bodiguel, N. Brosse. Chimie organique : Cours, QCM et applications. 17^{ème} Edition Dunod, Paris,(2004).
- H. Galons. Chimie organique: l'essentiel du cours, exercices corrigés. Pharmacie, Médecine: 1^{ère} et 2^{ème} années. Edition Masson, Paris,(2000).

