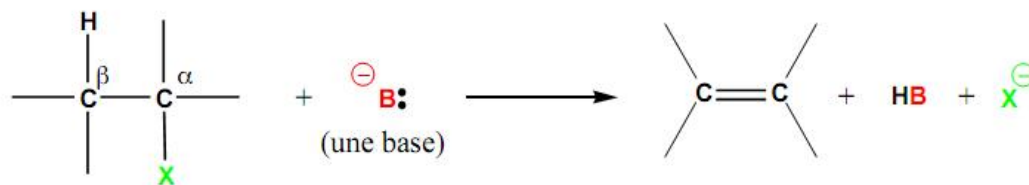


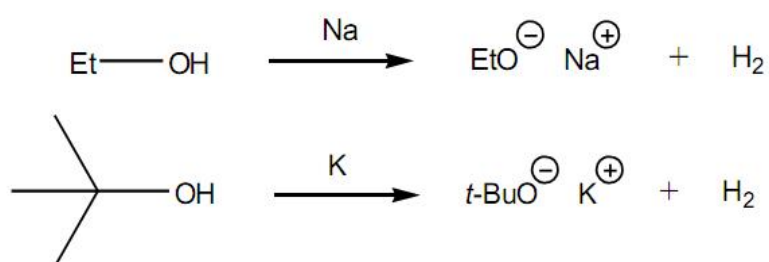
CR sur les réactions d'élimination

Les composés halogénoalcane subissent aux réactions d'élimination de H-X – (déshydrohalogénéation, élimination-β, élimination-1,2)



Les bases utilisées dans les réactions d'élimination:

- Idéalement, des bases fortes qui sont peu nucléophiles – volumineuses, encombrées
- les alkoxydes sont souvent utilisés :
Exemple : **EtO⁻** (éthanolate) et **t-ButO⁻** (tertio-butanolate)



Cinétique des réactions d'élimination type, E2 :

- vitesse proportionnelle aux concentrations des deux réactifs : **V = k[R-X][base]**
- deuxième ordre; bi-moléculaire
- premier ordre ou unimoléculaire en chaque réactif

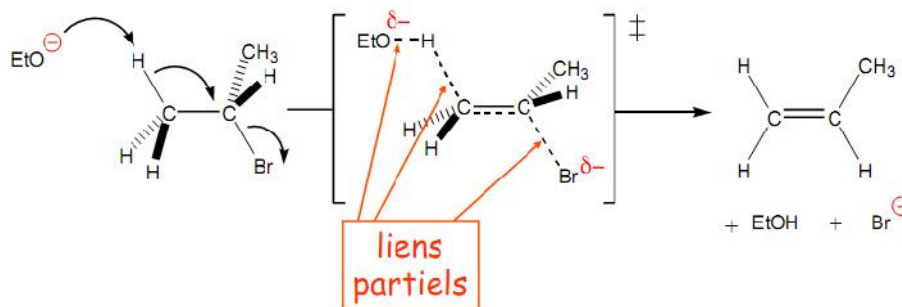


$$V = k [\text{iPr-Br}] [\text{-OEt}]$$

chaque espèce doit être présente à l'étape lente

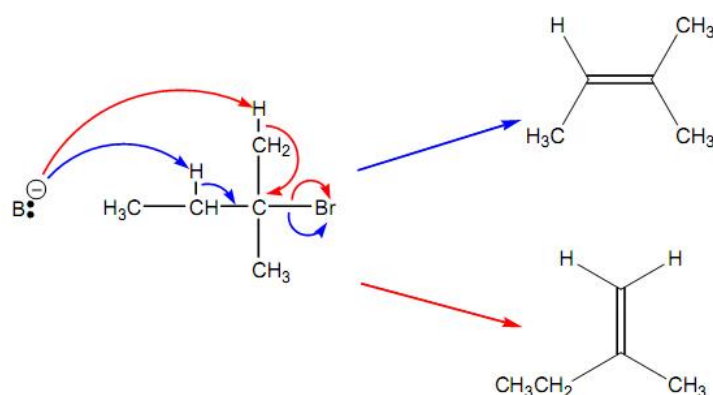
Mécanisme réactionnel de E2 :

- mécanisme « concerté » : en une seule étape
 - arrachement du proton β
 - déplacement des électrons du lien Cβ-H pour former la liaison π
 - départ du bromure avec les électrons du lien Cα-Br



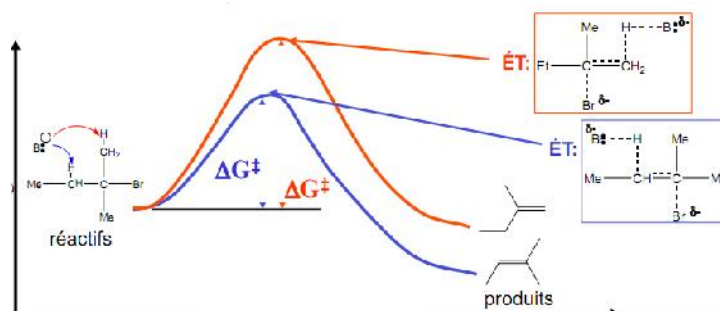
Régiosélectivité des réactions E2 :

Beaucoup de halogénoalcanes peuvent donner plusieurs produits d'élimination :



La règle de Zaitsev (par fois Saytzeff):

• une élimination qui donne l'alcène le plus stable suit la « règle de Zaitsev ». Le produit le plus stable a aussi l'état de transition le plus stable et donc est formé le plus vite.

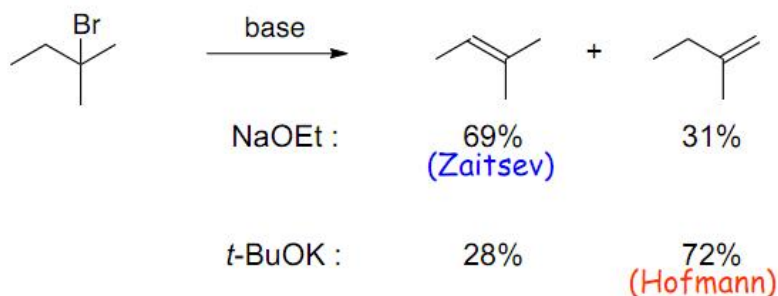


Exception à la règle de Zaitsev :

• si on utilise une base très encombrée, parfois c'est la formation de l'alcène le moins stable qui est favorisée.

– relié à l'encombrement stérique de la base et de l'environnement autour du proton.

Exemple :

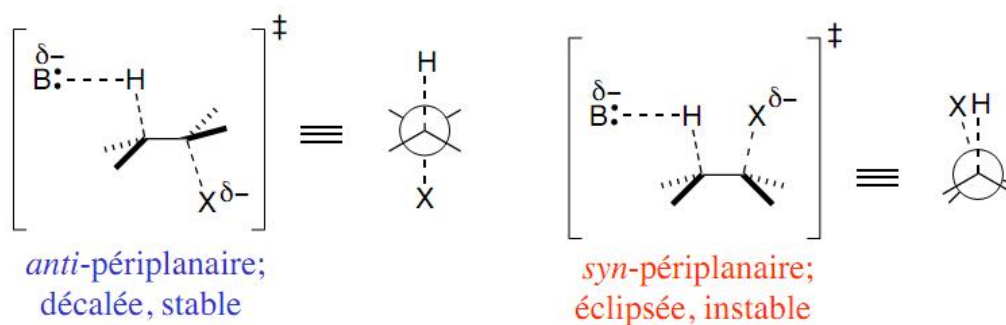


- dans ce cas, on dit que la réaction d'élimination suit la « règle de Hofmann »

Stéréochimie des réactions E2 :

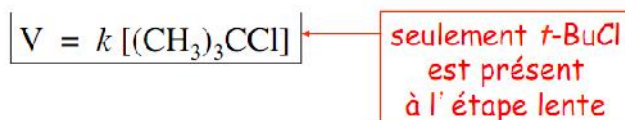
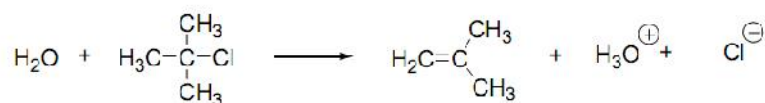
- déterminée par l'orientation des groupes à l'état de transition.
- l'arrangement des atomes **H-C-C-X** doit être coplanaire

– **anti**-périplanaire (parallèle) a une orientation plus stable que **syn**-périplanaire



Cinétique des réactions E1 :

- vitesse réactionnelle ne dépend que de la concentration de l'halogénoalcane
 $V = k[R-X]$
- globalement de premier ordre ou unimoléculaire



Mécanisme réactionnel des réactions E1 :

- réaction à deux étapes
- 1. formation (lente) d'un carbocation,
- 2. réaction (rapide) du carbocation

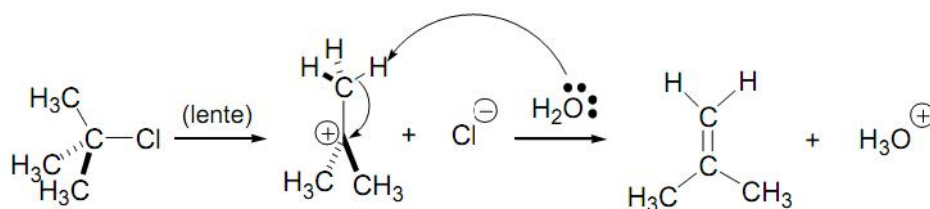
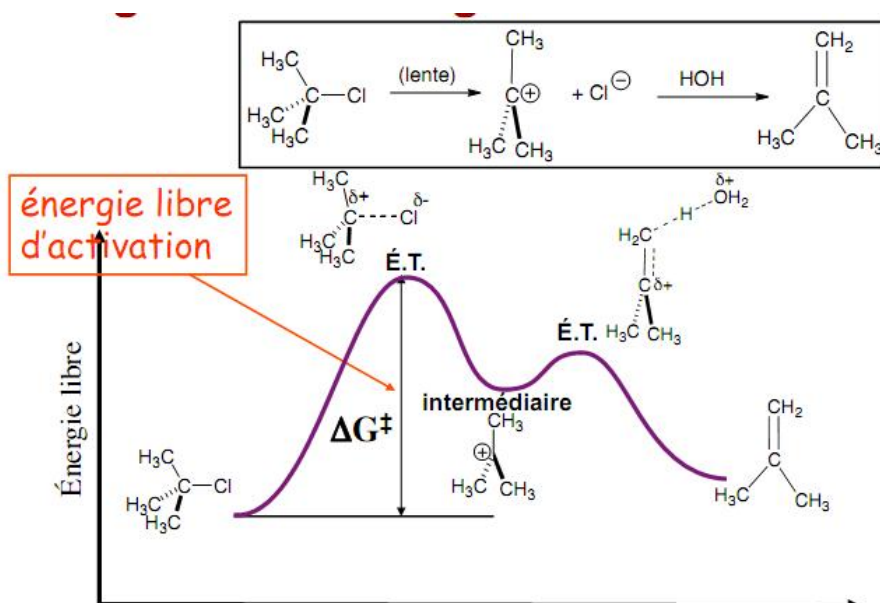
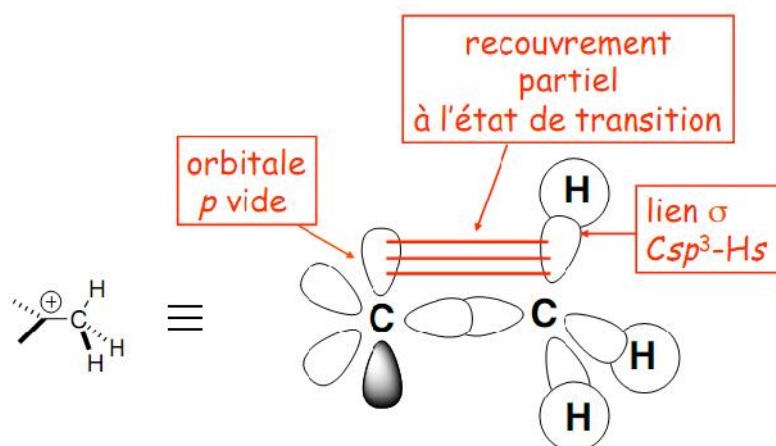


Diagramme énergétique d'une réaction E1 :



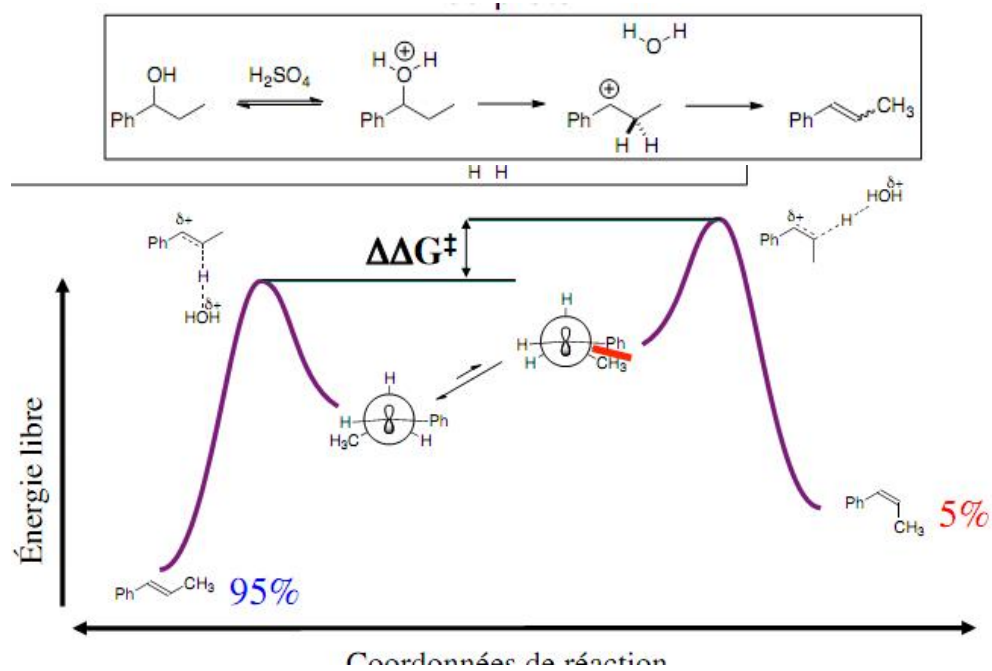
Stéréosélectivité des réactions E1 :

L'orbitale liante σ C-H doit être périplanaire (parallèle) à l'orbitale p vide



Stéréosélectivité des réactions E1 :

- La géométrie (configuration *E/Z*) du produit final est déterminée lors de l'arrachement du proton:



Régiosélectivité des réactions E1 :

- les alcènes le plus substitué sont favorisés (Zaitsev)
- les groupements alkyles (électrodonneurs) stabilisent les alcènes, par l'hyperconjugaison entre orbitale π^* et orbitale σ .