

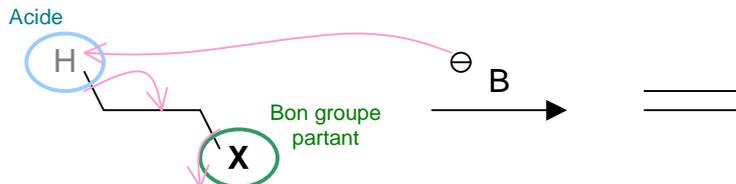
# Les éliminations

## I\_ Les différentes éliminations

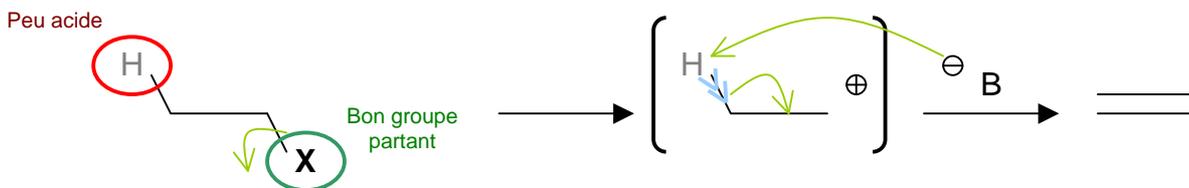
### A. Mécanismes

Une élimination consiste à former un alcène, en arrachant un proton et en provoquant le départ d'un groupe partant. Différents mécanismes sont possibles :

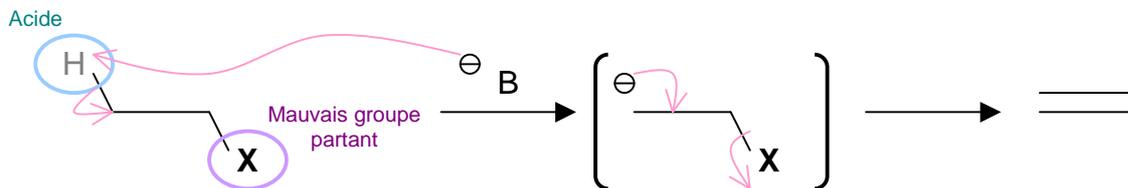
➔ Mécanisme concerté  $E_2$



➔ Avec un intermédiaire carbocationique  $E_1$

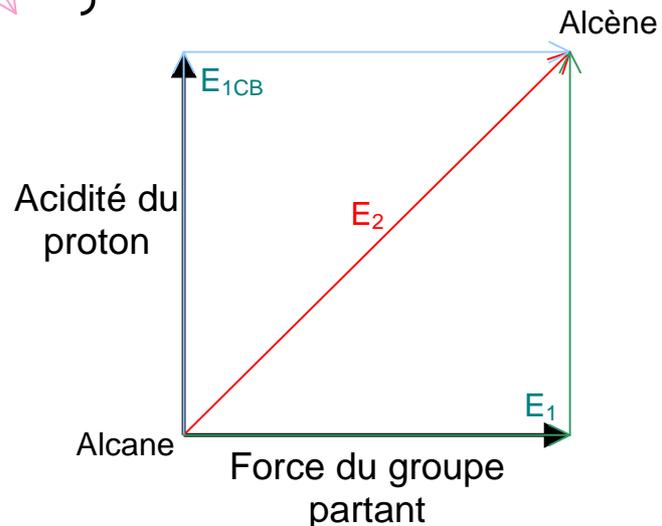


➔ Avec un intermédiaire carbanionique  $E_{1CB}$



#### ➤ Théorie de l'état de transition variable

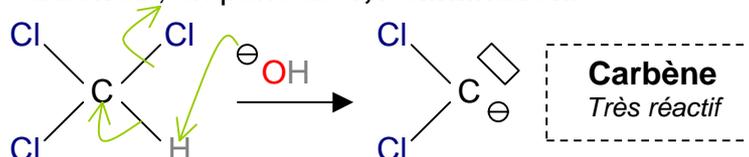
Il est possible d'imaginer que toutes les éliminations sont en fait des  $E_2$ , mais parfois à tendance carbanionique ( $E_{1CB}$ ) lorsque le groupe partant est mauvais mais le proton est très acide, parfois à tendance carbocationique ( $E_1$ ) lorsque le groupe partant est bon mais le proton est peu acide.



### B. Spécificités

#### 1) Position de l'élimination

L'élimination peut survenir comme précédemment sur deux carbones adjacents ; on parle de **1,2-élimination**. Elle peut se produire sur le même carbone, pour former des **carbènes** ; on parle de **1,1-élimination**.



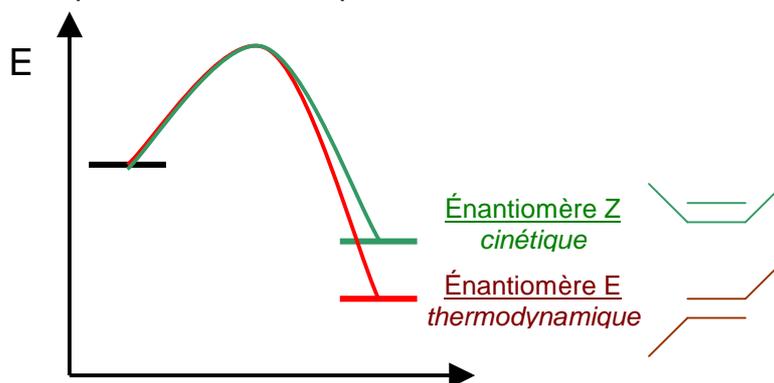
Enfin elle peut survenir sur n'importe quelle carbone, à condition qu'ils soient dans la bonne conformation. Ainsi il y en a quelques 1,3 et 1,4-éliminations.

## **2) Compétition**

On observe souvent une compétition entre élimination et substitution nucléophile. Cela dépend du rapport basicité/nucléophilie du nucléophile, mais aussi des conditions de réaction, ainsi que des molécules mises en jeu.

## **3) Stéréosélectivité**

L'élimination peut se produire en enlevant le proton et le groupe partant du même côté, en **syn**, ou opposés, en **anti**. Cela conduit à deux énantiomères Z et E. Le plus souvent on produit l'alcène E, plus stables.



## **4) Régiosélectivité**

Selon la molécule, il est possible que l'élimination se fasse à plusieurs endroits, il faut donc prendre en compte la **régiosélectivité**. Généralement, on forme l'alcène le moins substitué, c'est la règle d'Haufmann.

# **C. Éliminations favorisées**

On peut retenir que les  $E_1$  et  $E_{1CB}$  font intervenir des intermédiaires très réactifs. Ainsi ces éliminations ne seront possibles que si les intermédiaires sont stabilisés dans les conditions de la réaction.

### **1) Facteurs favorisant une $E_1$**

Une  $E_1$  est permise si la molécule est porteuse de groupements stabilisants la charge positive du carbocation. Elle requiert un bon groupe partant, et se déroule plus facilement dans des solvants polaires.

Elle n'est pas du tout influencée par la force de la base. Après formation du carbocation, il y aura compétition entre  $E_1$  et  $SN_1$ .

### **2) Facteurs favorisant une $E_{1CB}$**

Une  $E_{1CB}$  est permise si la molécule est porteuse de groupements stabilisants la charge négative du carbanion. Elle fonctionne très bien si un ammonium est présent, un peu moins avec des groupements nitriles, cyanures et carbonyle, jamais avec un halogène. Le proton arraché doit aussi être assez acide.

### **3) Facteurs favorisant une $E_2$**

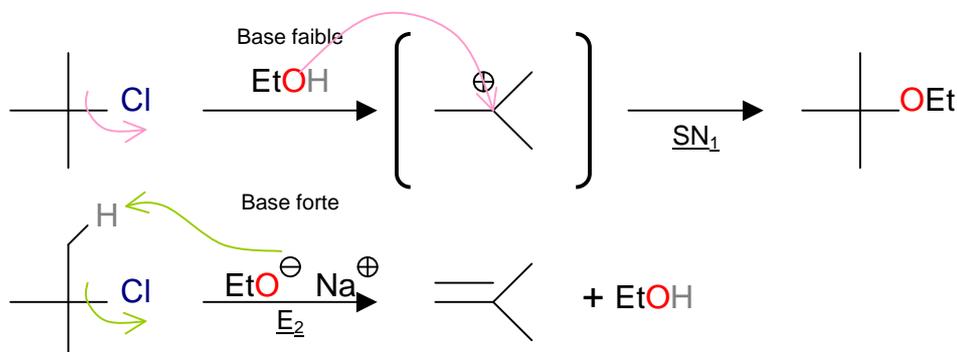
Une  $E_2$  est influencée par la force de la base, du groupe partant et du solvant. Par défaut, c'est-à-dire si les  $E_1$  et  $E_{1CB}$  sont impossibles, on fait préférentiellement une  $E_2$  (raisons énergétiques).

#### 4) Autres facteurs

##### ► Basicité du nucléophile

Pour une même molécule, on effectuera une réaction différente selon l'acidité du nucléophile qui l'attaque.

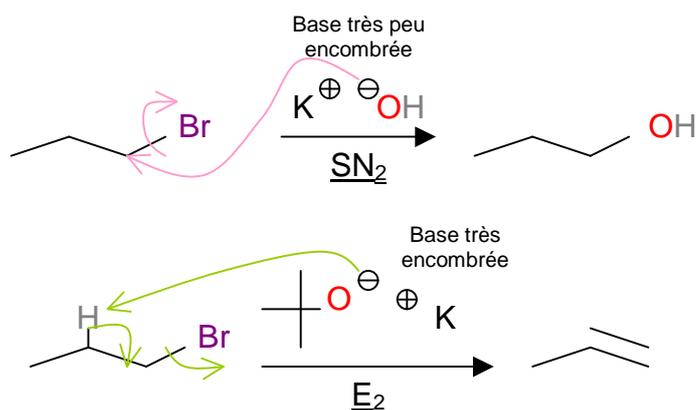
Ex :



##### ► Taille du nucléophile

Un nucléophile trop gros peut voir sa nucléophilie diminuer si l'encombrement stérique est trop important.

Ex :



##### ► Température

On sait que la variation d'énergie libre varie avec la température d'un facteur qui est la variation d'entropie. Dans le cas d'une élimination, on libère des constituants de la molécule d'origine (H acide, groupe partant ...) et on crée donc plus d'entropie, contrairement à une substitution nucléophile. Ainsi plus la température est élevée, plus l'élimination sera favorisée.

## II\_ Géométrie des produits formés

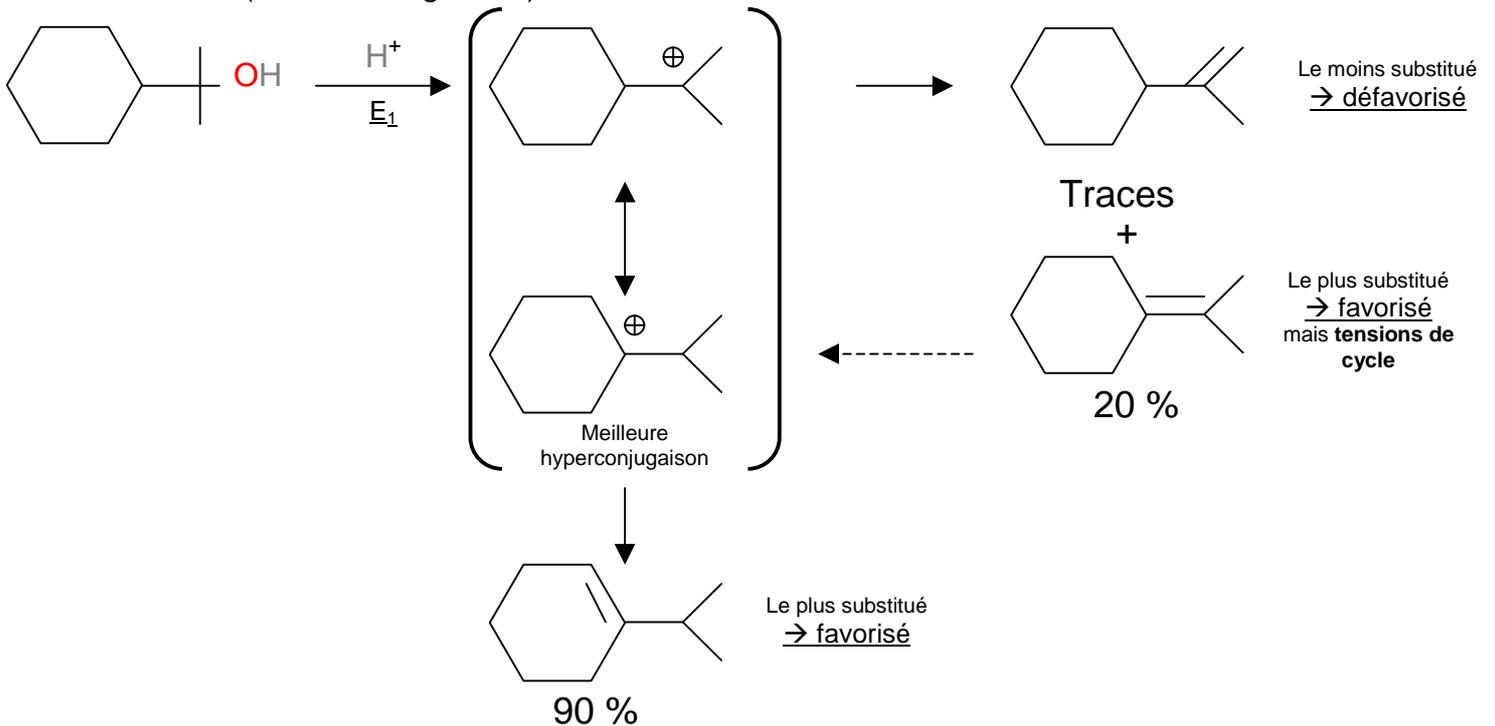
### A. Orientation des éliminations

#### 1) E<sub>1</sub>

Généralement on essaie de produire l'alcène le plus stable, qui est le plus substitué.

##### ► Problème des cycles

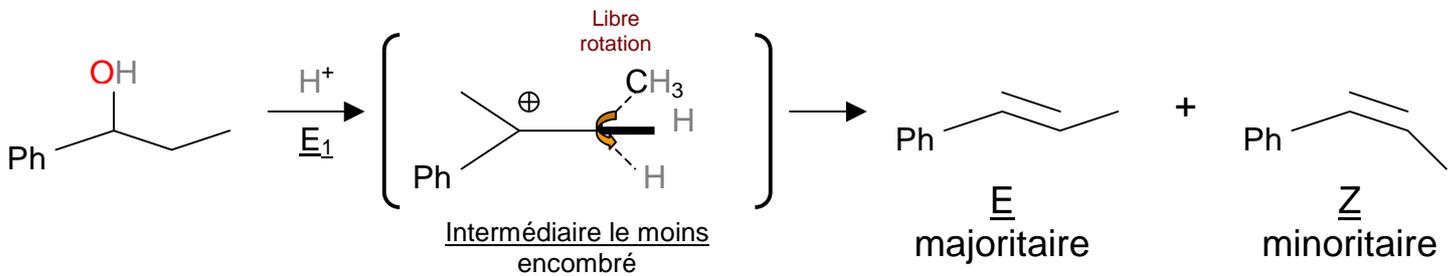
La géométrie d'un cycle (carbones tétraédriques) limite la formation d'un alcène (carbones trigonaux).



### ► Libre rotation et encombrement stérique

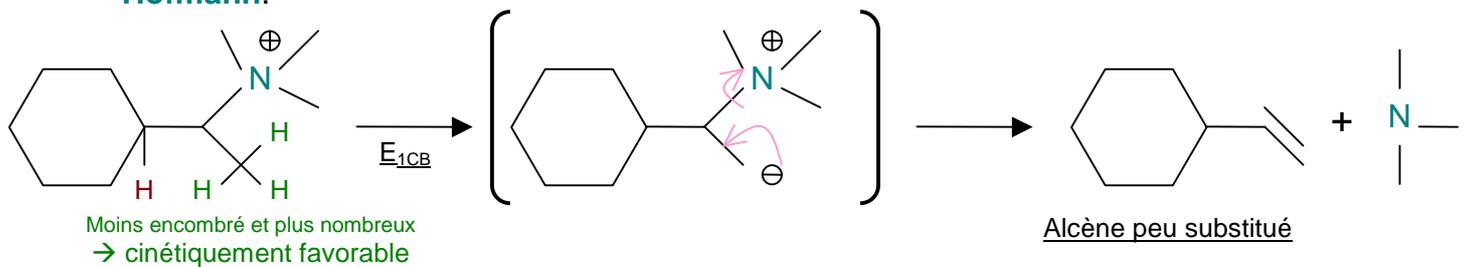
Dans une  $E_1$ , on forme presque toujours l'alcène le moins encombré, le plus souvent de configuration E.

Ex :



### 2) $E_{1CB}$

On enlève généralement le H le plus acide, et le moins encombré. On observe que l'on fait souvent l'alcène le moins substitué avec une  $E_{1CB}$ , c'est la règle de **Hofmann**.



Ex :

### 3) $E_2$

L'état de transition se rapproche déjà d'un alcène. On tend alors à former l'alcène le plus substitué.

Pour la E<sub>2</sub>, les éliminations du groupe partant et du H acide peuvent se produire du même côté de la molécule, on parle de **syn-élimination**, ou du côté inverse, on parle d'**anti-élimination**.

En *série acyclique*, on effectue préférentiellement une anti-élimination, pour des raisons stériques. Lorsque le groupe partant est très mauvais, on peut parfois provoquer une syn-élimination.

En *série cyclique*, on fait toujours une anti-élimination, avec les substituants en position axiale. En effet les orbitales doivent forcément être alignées pour que la réaction se produise ( règle de **Deslongchamps** ).

## B. Les syn-éliminations

Ce type d'élimination ne peut se produire qu'en présence de **bases associées**, dans des solvants peu polaires (ils doivent polariser les ions mais pas les solvater).

Ex :-

