

# Cours n°2

- *Principes de réactivité / Nucléophilie et électrophilie*
- *Thermodynamie et cinétique des réactions*
- *Réactions Acido-basiques*
- *Réactivité des alcanes : substitution nucléophile et élimination*



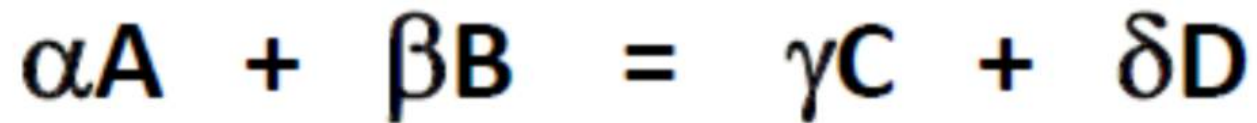
# *Thermodynamie et cinétique des réactions*



# Thermodynamie et cinétique des réactions

→ Le choc entre les molécules entraîne la transformation en autre molécules

→ Deux grands concepts : **cinétique et thermodynamique**





# Thermodynamie

→ C'est l'étude des variations d'énergie au cours de la réaction

→ La réaction évolue selon un **coefficient de réaction : Q<sub>r</sub>**

$$Q_r = \frac{a_{(C)}^{\gamma} \times a_{(D)}^{\delta}}{a_{(A)}^{\alpha} \times a_{(B)}^{\beta}}$$

→ **A l'équilibre**, Q<sub>r</sub> devient la constante d'équilibre **K**, et permet de calculer l'enthalpie libre.

$$\Delta_R G^{\circ} = - R \times T \times \ln( K )$$

# Thermodynamie

→ K augmente = énergie libre finale diminue

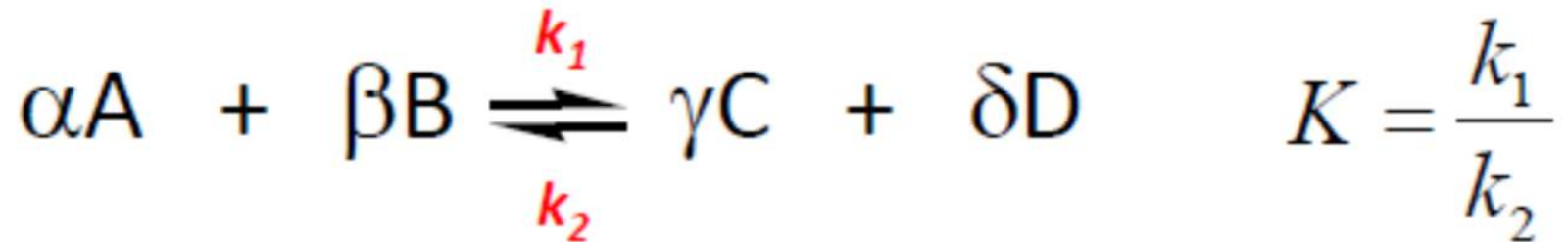
→ Pourquoi ça ?

$$Q_r = \frac{a_{(C)}^{\gamma} \times a_{(D)}^{\delta}}{a_{(A)}^{\alpha} \times a_{(B)}^{\beta}}$$

→ La concentration des produits augmente , donc K augmente.

→ [ Produits ] augmente car ils sont stable  $\Leftrightarrow$  Energie libre basse.

## Cinétique



→  $k_1$  = vitesse de formation des produits

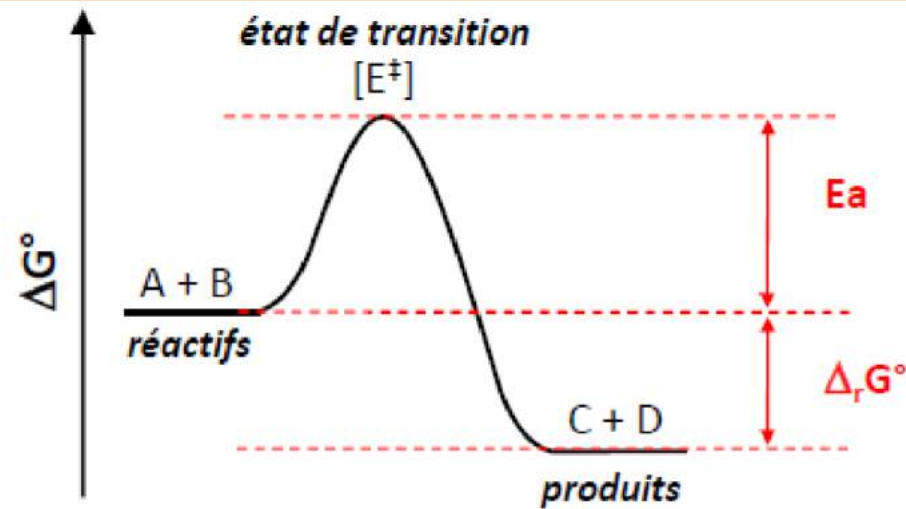
→  $k_2$  = vitesse de réaction des réactifs ( sens inverse )

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

→  $A$  = encombrement stérique ; **diminue quand l'encombrement augmente**

→  $E_a$  = énergie d'activation. **Si  $E_a$  augmente,  $k$  diminue.**

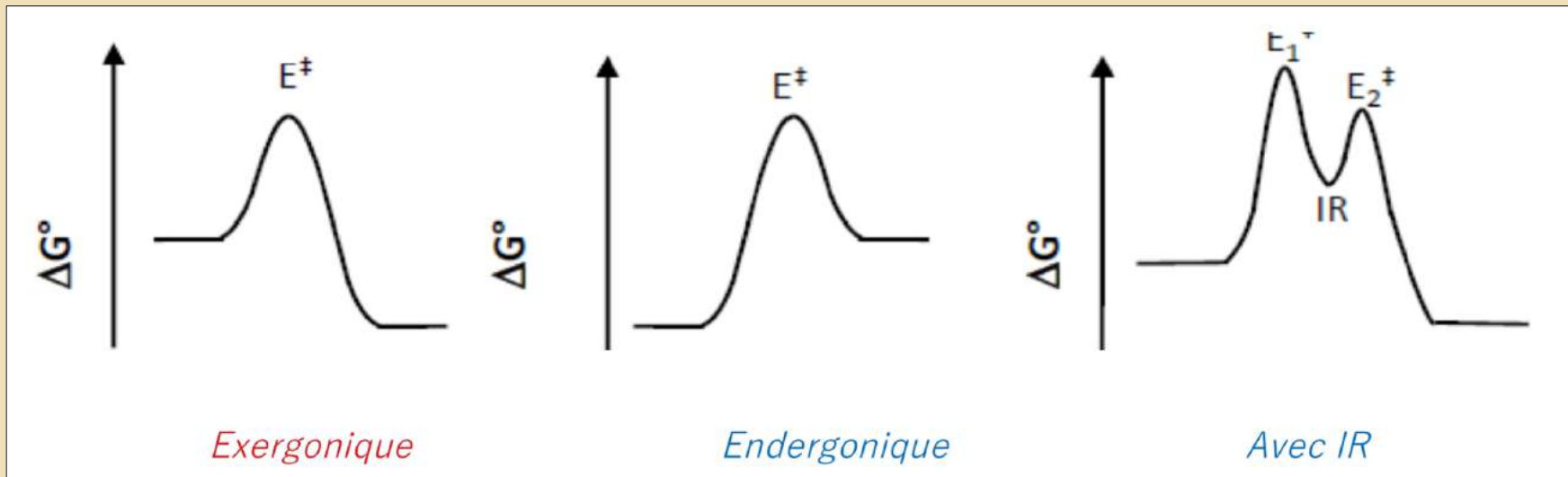
# Profils réactionnels



( 1 )  $\Delta G^\circ_{\text{produits}} - \Delta G^\circ_{\text{réactifs}} = \Delta G^\circ_{\text{réaction}} \rightarrow$  Traduit la thermodynamique

( 2 )  $\Delta G^\circ_{\text{Et}} - \Delta G^\circ_{\text{réactifs}} = E_a \rightarrow$  Traduit la cinétique

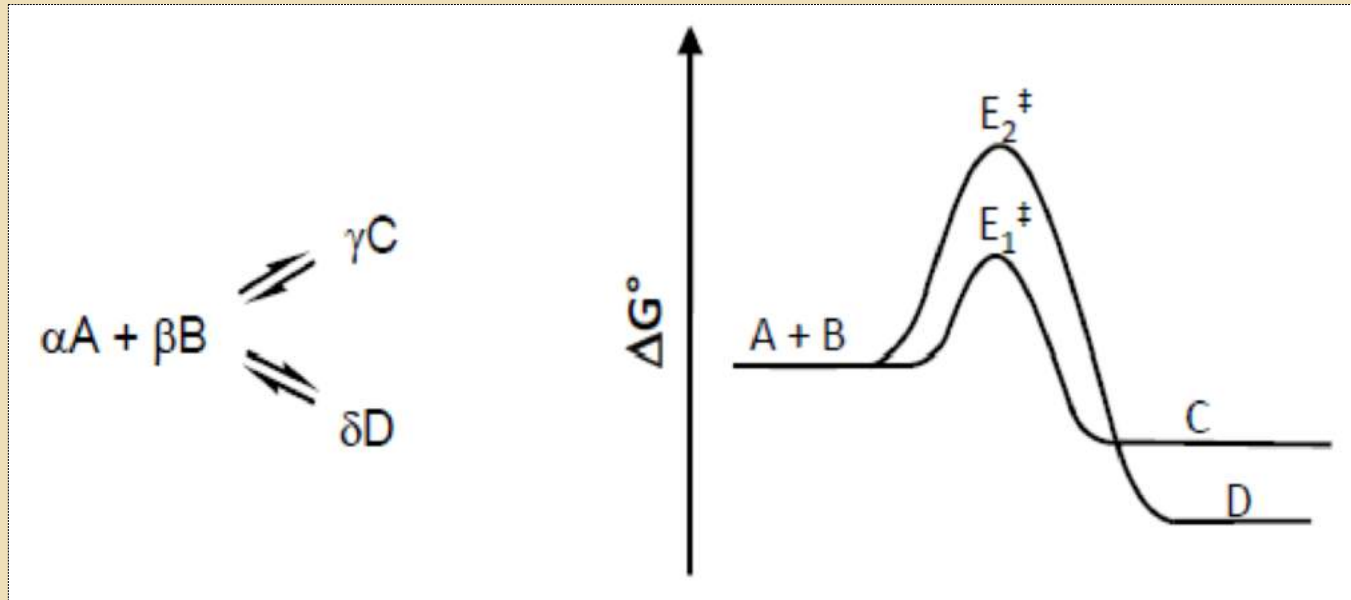
# Profils réactionnels



-> Etat de transition = état physique non isolable

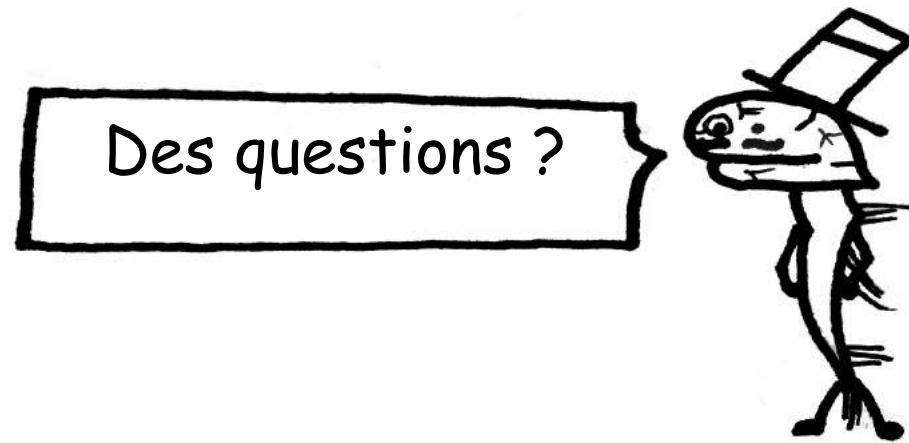
-> Postulat de **Hammond** : la **structure de l'état de transition se rapproche de la structure de l'espece isolable la plus proche en énergie +++**

# Profils réactionnels



- La réaction **C** est cinétiquement favorisé
- La réaction **D** est thermodynamiquement favorisé
- Si on refroidit = contrôle cinétique.
- Si on chauffe = contrôle thermodynamique

# *Entracte*

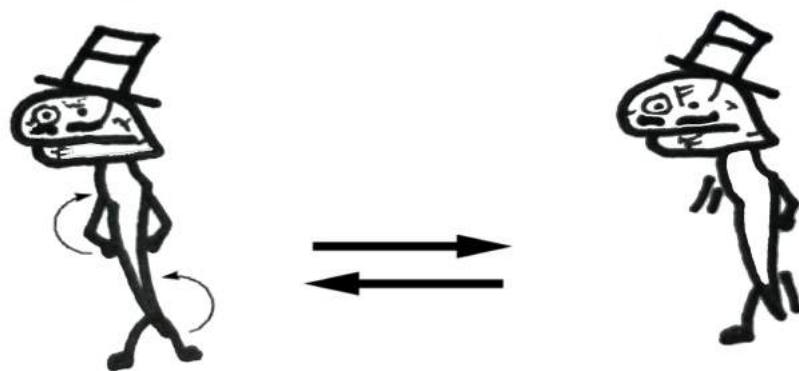


# *Principes de réactivité*



# Principes de réactivité

- > Réaction = ruptures de liaisons
- > Rencontres entre  $\neq$  molécules
- > Aboutit à la **formation de nouvelles molécules**

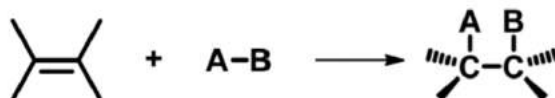


# Principes de réactivité

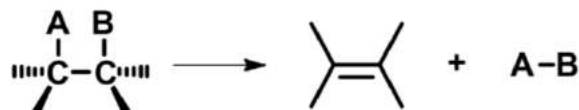
\* **Les substitutions** : X est remplacé par Y, sans changement de nature des liaisons.



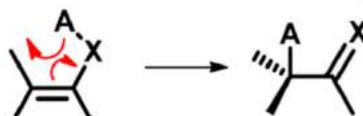
\* **Les additions** : Un système  $\pi$  est rompu au profit de 2 liaisons  $\sigma$ .



\* **Les éliminations** : ruptures de liaisons  $\sigma$  au profit d'un système  $\pi$ .



\* **Les réarrangements/Transpositions** : modification du squelette carbonée, mais même formule brute.

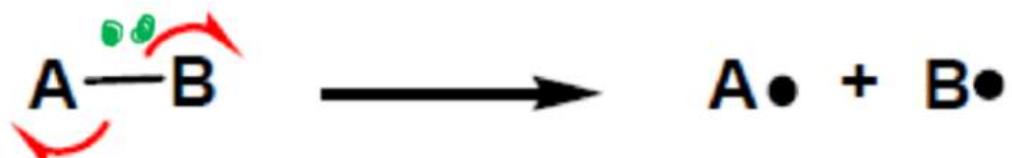


\* **Les réactions acido-basiques** : échange de proton entre un acide et une base.



# Principes de réactivité

## A) Les mécanismes homolytiques



## B) Les mécanismes hétérolytique

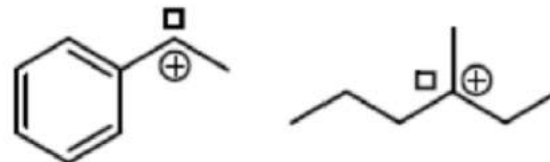


# *Les intermédiaires réactionnels*

- > Espèces isolables
- > Pause dans le chemin réactionnel
- > Influence les compétitions de réactions

# Les intermédiaires réactionnels

## A) Les Carbocations



## B) Les Carbanions



## C) Les Radicaux

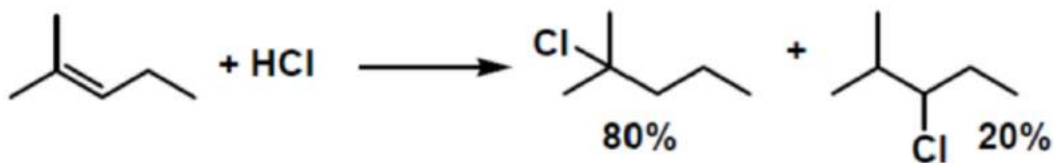


Quand le radis  
mange trop, le radis  
cale...



# Les sélectivités

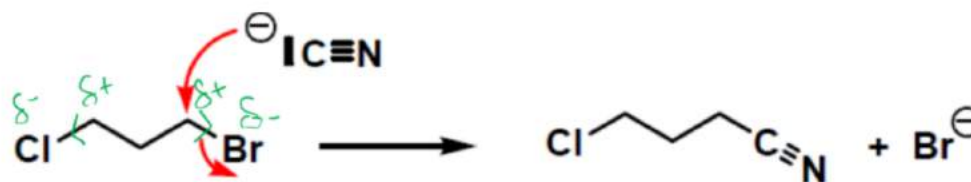
\* **Régiosélectivité** : se dit d'une réaction qui conduit à des isomères de position en proportion différentes ( *ex : ici , on a une hydrohalogénéation régiosélective à 20 % et 80 % , mais ,on peut très bien aller à 100 % de spécificité* ) .



→ Règle de Markownikov ( pas à savoir )

# Les sélectivités

\* **Chimiosélectivité** : se dit d'une réaction qui se fera principalement avec un groupement chimique plutôt qu'un autre. (ex : ici, le groupement nitrile réagit principalement avec le brome plutôt que le Cl).



→ Electronégativité du Br > Cl

# Les sélectivités

\***Stéréosélectivité** : se dit d'une réaction qui conduit à un mélange de deux stéréoisomères dans des proportions différentes. (*ex : on retrouve plusieurs molécules à la fin, mais certaines dans des proportions différentes*).



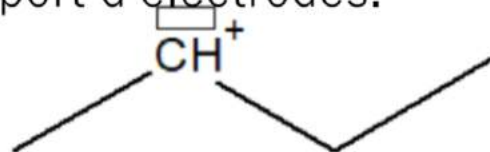
\***Stéréospécificité** : se dit d'une réaction qui agit sur un unique stéréoisomère, et donc aboutit à un seul stéréoisomère (*100% de stéréosélectivité, c'est être stéréospécifique*).

# Stabilité des intermédiaires réactionnels

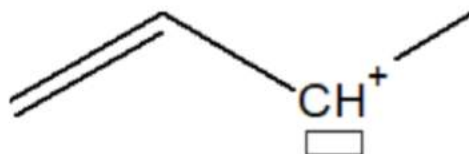
## A) Stabilité des carbocations

On rappelle que les carbocations sont déficitaires en électrons, ils seront donc stabilisés par tout apport d'électrons.

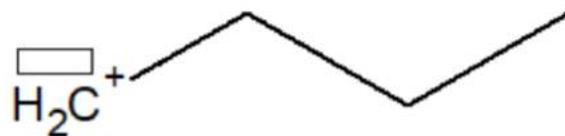
Molécule A



Molécule B



Molécule C

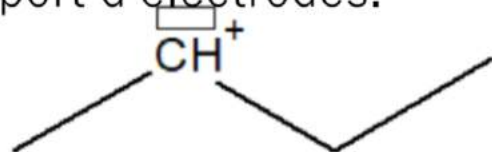


# Stabilité des intermédiaires réactionnels

## A) Stabilité des carbocations

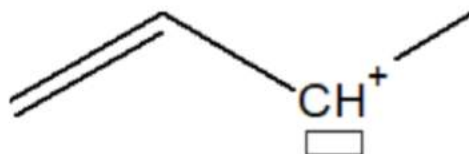
On rappelle que les carbocations sont déficitaires en électrons, ils seront donc stabilisés par tout apport d'électrons.

Molécule A



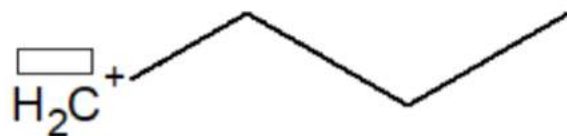
→ 2 EI+

Molécule B



→ 1 M+

Molécule C



→ 1 EI+

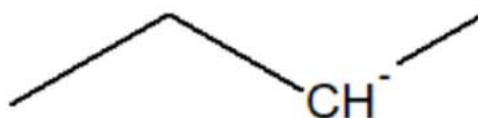


# Stabilité des intermédiaires réactionnels

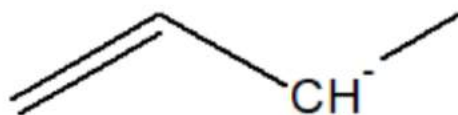
## B) Stabilité des carbanions

Les carbanions sont en surcharge d'électrons : ils seront déstabilisés par tout apport d'électrons .

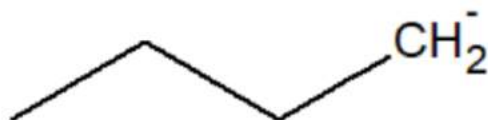
Molécule A



Molécule B



Molécule C

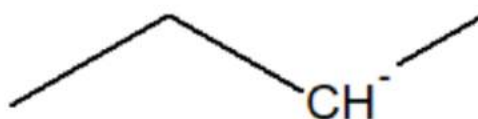


# Stabilité des intermédiaires réactionnels

## B) Stabilité des carbanions

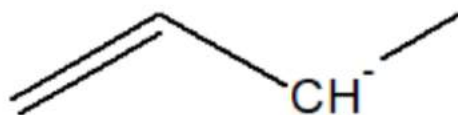
Les carbanions sont en surcharge d'électrons : ils seront déstabilisés par tout apport d'électrons .

Molécule A



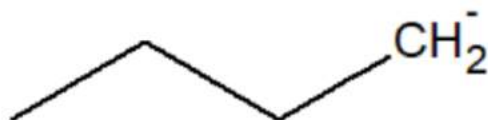
→ 2 EI

Molécule B



→ 1 M+

Molécule C

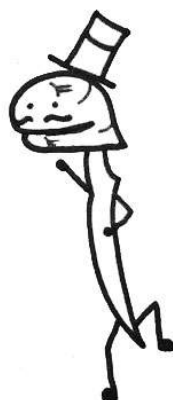
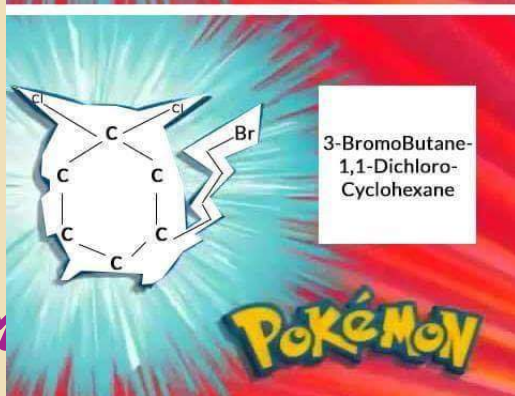


→ 1 EI



# Entracte

If you ever guessed this right,  
your childhood was  
AWESOME!!



Céline Dion



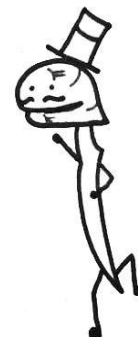
Céline-dione



Her: I only date stable,  
aromatic compounds.  
Me:



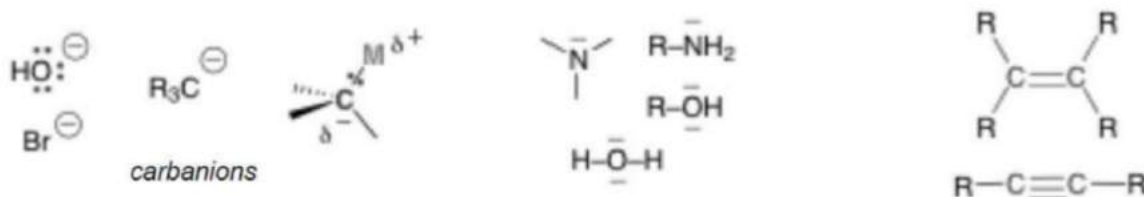
# *Nucléophilie et électrophilie*



# Nucléophilie et électrophilie

## I. Nucléophilie

Les nucléophiles sont des réactifs possédant un atome central très riche en électrons, pouvant mettre à disposition un DNL, ou une paire d'électrons facilement mobilisable.

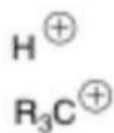


- Plus l'atome fonctionnel est **volumineux**, plus la **nucléophilie augmente**
- Augmente **vers le bas et la gauche** du TP
- La nucléophilie **diminue avec l'encombrement**.

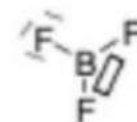
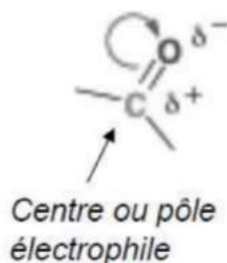
# Nucléophilie et électrophilie

## II. Electrophilie

Ce sont des réactifs avec un atome central déficient en électrons, et qui est capable d'accepter un doublet électronique.



carbocations



Acides de Lewis

*Attention ! c'est toujours l'espèce riche en électrons qui attaque les espèces faibles en électrons : le nucléophile attaque l'électrophile.*

# Ambivalence base / nucléophilie

Capter un proton  $B^- + H^+ \rightleftharpoons BH$

Réagir sur un site déficitaire en électron  $B^- + \text{CH}_3\text{CF}_3 \rightarrow \text{B-CH}_2\text{CF}_3 + \text{F}^-$



-> Tout les deux **riches en électrons**

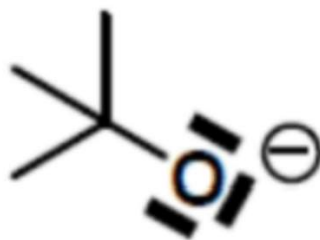
-> Nucléophilie = paramètre cinétique ( car question d'emcombrement)

-> Basicité = paramètre thermodynamique

# Ambivalence base / nucléophilie



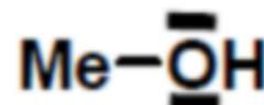
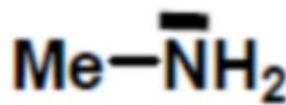
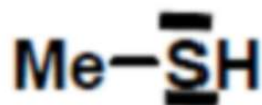
Plus  
nucléophile



Plus  
basique

alcoolate

Taille de l'atome et électronégativité



# Ambivalence base / nucléophilie

Mnémotechnique : du plus au moins électronégatif

$F > O > N = Cl > Br > I = S > C > H = P$

= Fier, ONCle BrIS Nous Chercha à l'Hotel de Paris .

La nucléophilie augmente inversement à l'électronégativité

L'espèce la plus petite est aussi la plus nucléophile , la moins électronégative

# Ambivalence base / nucléophilie

## Electronégativité

Original																												
IA												IIIA		IVA	VA	VIA	VIIA											
1 <b>H</b> Hydrogène 1.00794		2 <b>He</b> Hélium 4.002602											5 <b>B</b> Bore 10.811	6 <b>C</b> Carbone 12.0107	7 <b>N</b> Azote 14.00674	8 <b>O</b> Oxygène 15.9994	9 <b>F</b> Fluor 18.9984032											
3 <b>Li</b> Lithium 6.941	4 <b>Be</b> Béryllium 9.012182											13 <b>Al</b> Aluminium 26.981538	14 <b>Si</b> Silicium 28.0855	15 <b>P</b> Phosphore 30.973761	16 <b>S</b> Soufre 32.065	17 <b>Cl</b> Chlore 35.453												
11 <b>Na</b> Sodium 22.989770	12 <b>Mg</b> Magnésium 24.3050	3 <b>Sc</b> Scandium 44.955910	4 <b>Ti</b> Titane 47.867	5 <b>V</b> Vanadium 50.9415	6 <b>Cr</b> Chrome 51.9961	7 <b>Mn</b> Manganèse 54.938049	8 <b>Fe</b> Fer 55.8457	9 <b>Co</b> Cobalt 58.933200	10 <b>Ni</b> Nickel 58.6934	11 <b>Cu</b> Cuivre 63.546	12 <b>Zn</b> Zinc 65.409	19 <b>K</b> Potassium 39.0983	20 <b>Ca</b> Calcium 40.078	21 <b>Sc</b> Scandium 44.955910	22 <b>Ti</b> Titane 47.867	23 <b>V</b> Vanadium 50.9415	24 <b>Cr</b> Chrome 51.9961	25 <b>Mn</b> Manganèse 54.938049	26 <b>Fe</b> Fer 55.8457	27 <b>Co</b> Cobalt 58.933200	28 <b>Ni</b> Nickel 58.6934	29 <b>Cu</b> Cuivre 63.546	30 <b>Zn</b> Zinc 65.409	31 <b>Ga</b> Gallium 69.723	32 <b>Ge</b> Germanium 72.64	33 <b>As</b> Arsenic 74.92160	34 <b>Se</b> Sélénium 78.96	35 <b>Br</b> Brome 79.904
37 <b>Rb</b> Rubidium 85.4678	38 <b>Sr</b> Strontium 87.62	39 <b>Y</b> Yttrium 88.90585	40 <b>Zr</b> Zirconium 91.224	41 <b>Nb</b> Niobium 92.90638	42 <b>Mo</b> Molybdène 95.94	43 <b>Tc</b> Technétium (98)	44 <b>Ru</b> Ruthénium 101.07	45 <b>Rh</b> Rhodium 102.90550	46 <b>Pd</b> Palladium 106.42	47 <b>Ag</b> Argent 107.8682	48 <b>Cd</b> Cadmium 112.411	49 <b>In</b> Indium 114.818	50 <b>Sn</b> Étain 118.710	51 <b>Sb</b> Antimoine 121.760	52 <b>Te</b> Tellure 127.60	53 <b>I</b> Iode 126.90447												

Métaux alcalins

Métaux alcalino-terreux

Métaux de transition

Lanthanides

Actinides

Métaux pauvres

Non-métaux

Gaz rares

C

Br

H

Tc

Solide

Liquide

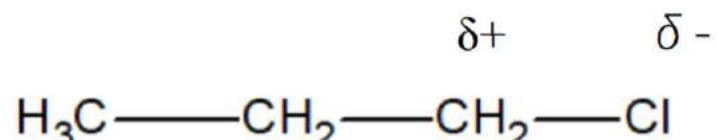
Gaz

Artificiel

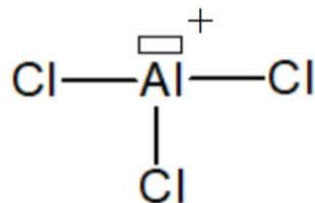
## Nucléophilie

# Exemples

Exemple 1 :



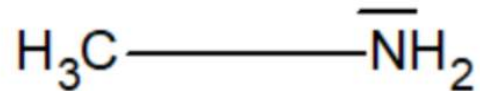
Exemple 2 :



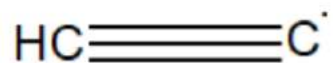
Exemple 3 :



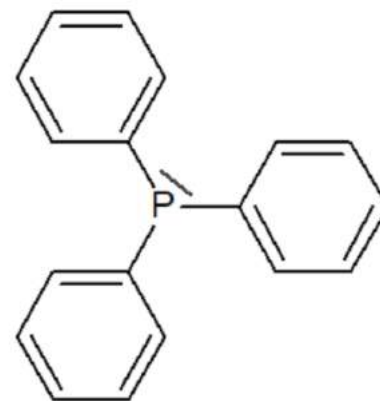
Exemple 4 :



Exemple 5 :



Exemple 6 : ( on dirait un drone cette molécule )



# Entracte



# *Réactions Acido-basiques*

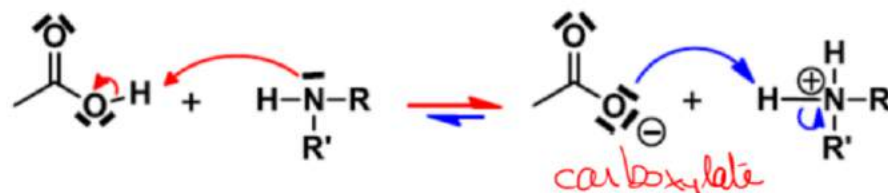


# Réactions Acido-basiques

## Introduction

On a deux types d'acido-basicité :

→ Selon **Bronsted** : on a un échange de **protons** entre une base et un acide.



→ Selon **Lewis** : On a un transfert de **DNL** ( Base de Lewis) vers une case vacante ( Acide de Lewis ).

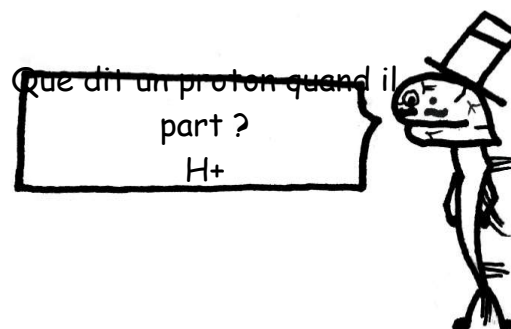
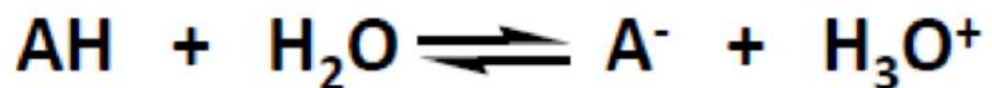
# Réactions Acido-basiques

## Equilibre acido-basique de Bronsted :

-> Acide : cède un proton



-> Base : capte un proton



# Réactions Acido-basiques

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

→  $K_a$  = constante d'acidité = constante d'équilibre des réactions AB

→ Quand  $[AH] = [A^-]$  :  $pH = pK_a$  , soit à la demie-équivalence

# Réactions Acido-basiques

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

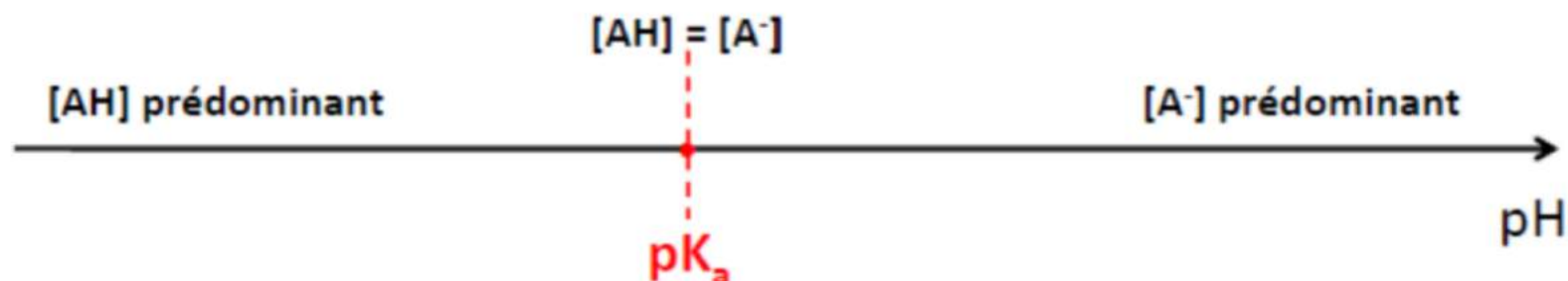
$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

→  $K_a$  = constante d'acidité = constante d'équilibre des réactions AB

→ Quand  $[AH] = [A^-]$  :  $pH = pK_a$  , soit à la demie-équivalence

# Réactions Acido-basiques

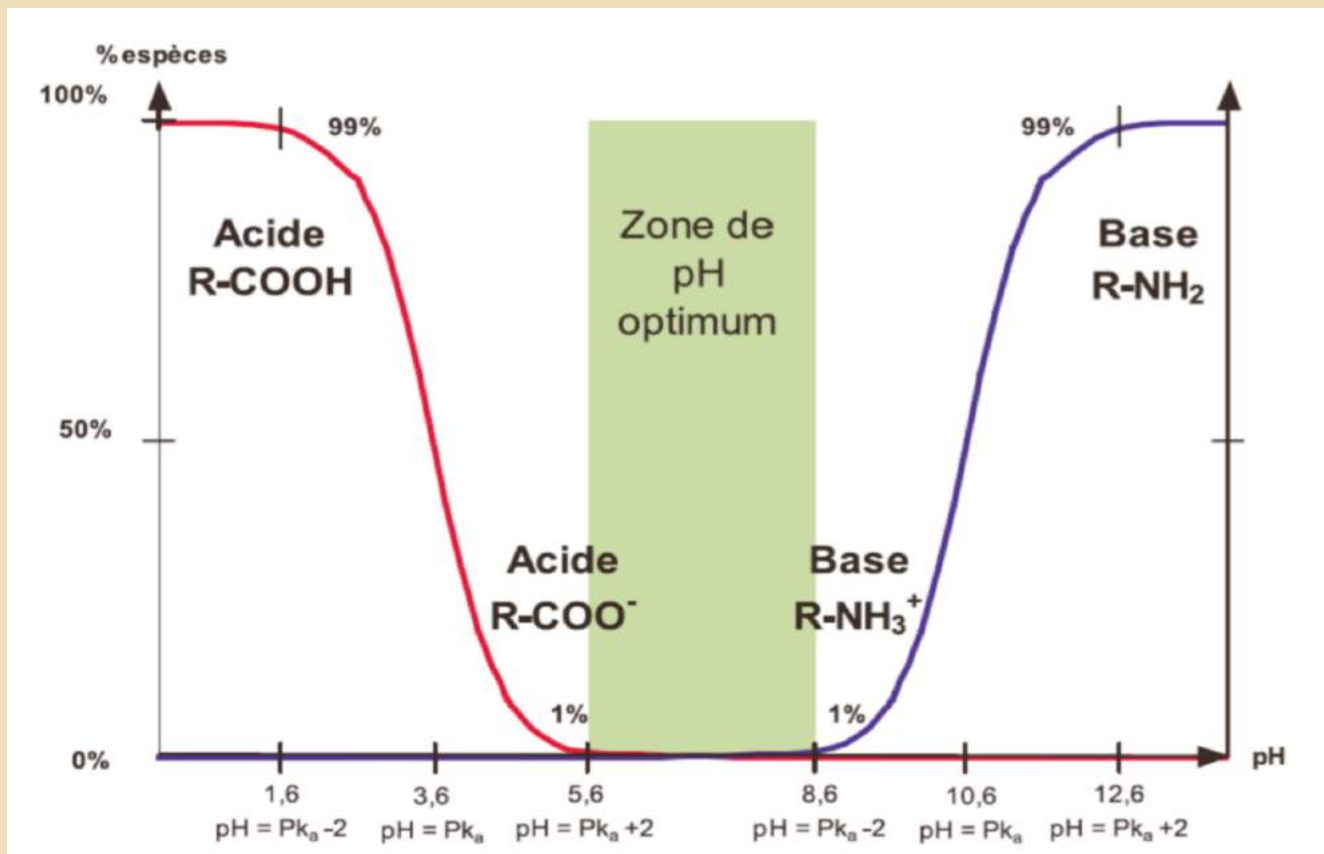


- $\text{pH} = \text{pK}_a$  : autant d'acide que de base
- $\text{pH} < \text{pK}_a$  : plus d'acide que de base
- $\text{pH} > \text{pK}_a$  : plus de base que d'acide

Pka Acides carboxyliques = 4-5

Pka Amines = 9

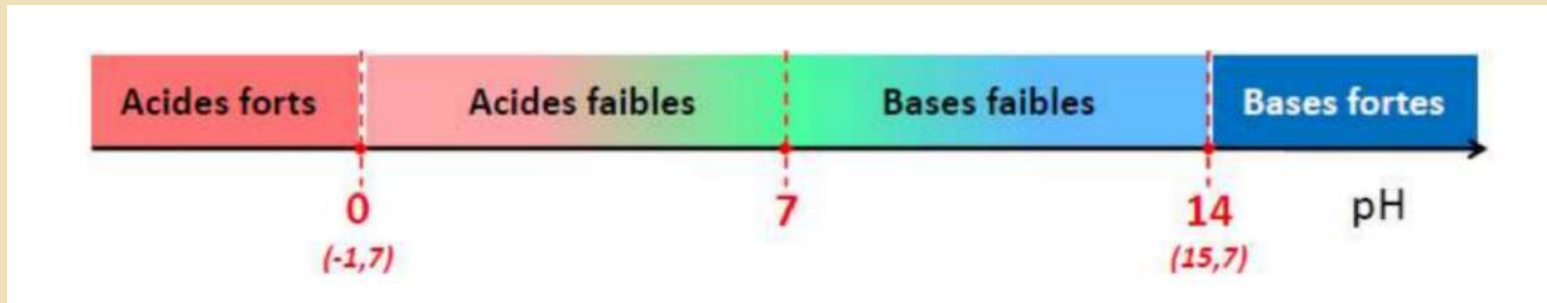
# Réactions Acido-basiques



$\text{pH} = \text{pK}_a - 2 \rightarrow$  Presque exclusivement l'acide

$\text{pH} = \text{pK}_a + 2 \rightarrow$  Presque exclusivement la base

# Force d'un acide ou d'une base



-> Acide / Base forte : totalement dissocié dans l'eau

-> Acide / Base faible : partiellement dissocié dans l'eau

# Force d'un acide ou d'une base

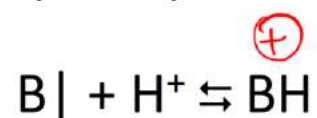
**Acide** : composé capable de libérer des protons



de manière générale, plus la base conjuguée sera stable, plus l'équilibre sera déplacé vers la droite et plus l'acide sera fort

⇒ Influence des effets électroniques (inductifs et mésomères)

**Base** : composé capable d'accepter un proton



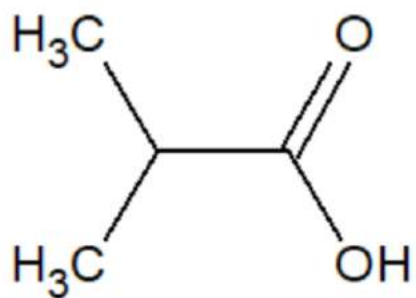
Une base peut être une espèce neutre ou chargée négativement.

Tout effet électronique qui aura tendance à enrichir en électron la zone de forte densité électronique, augmentera la basicité du composé.

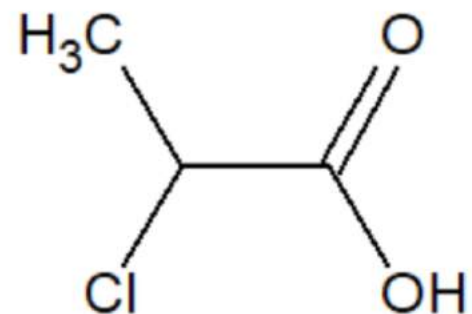
# Force d'un acide

N° 1 :

*Molécule A*



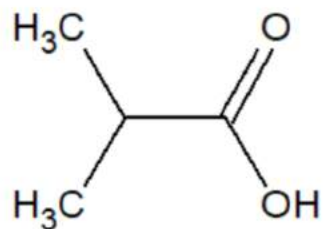
*Molécule B*



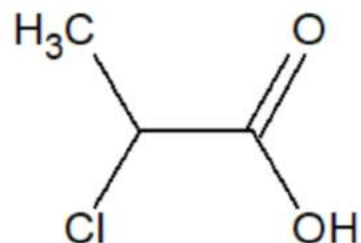
# Force d'un acide

N° 1 :

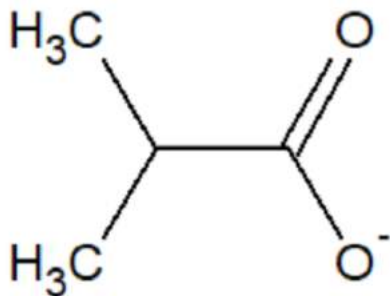
Molécule A



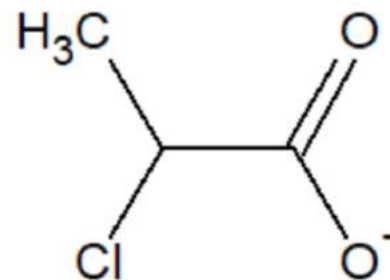
Molécule B



Base conjuguée A



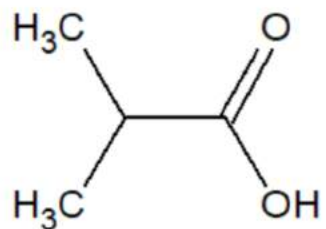
Base conjuguée B



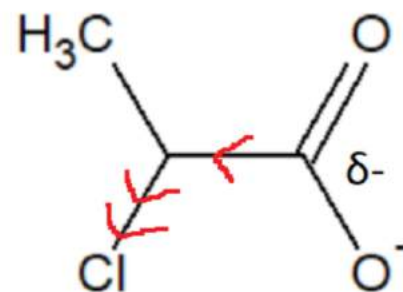
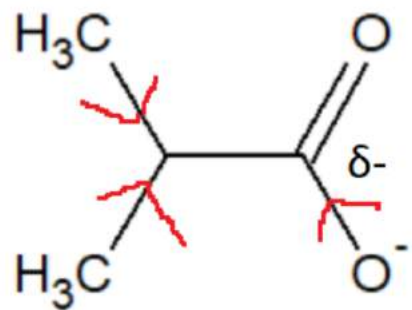
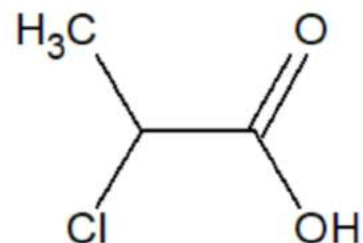
# Force d'un acide

N° 1 :

Molécule A



Molécule B

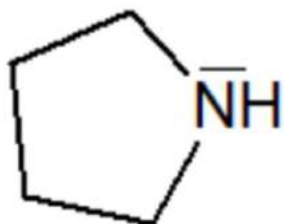


Molécule B

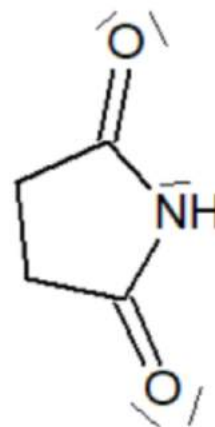
# Force d'un acide

N° 2 : Même exercice, avec la même logique

Molécule A



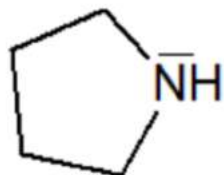
Molécule B



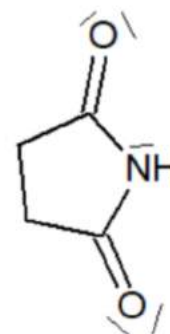
# Force d'un acide

N° 2 : Même exercice, avec la même logique

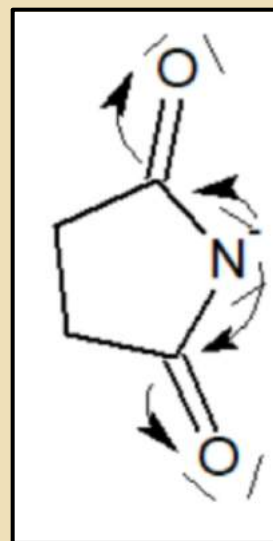
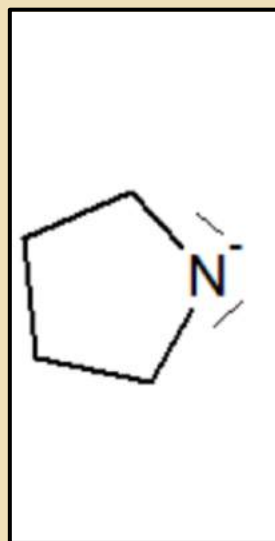
Molécule A



Molécule B



# Force d'un acide

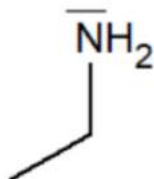


Molécule B

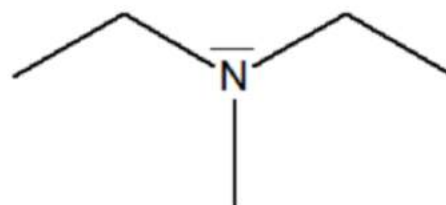
# Force d'une base

Exercice N° 1 :

Molecule A



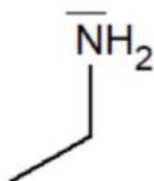
Molecule B



# Force d'une base

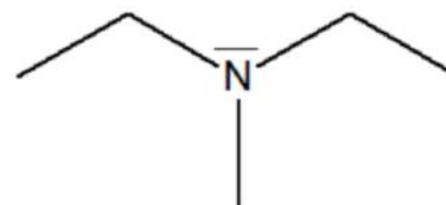
Exercice N° 1 :

Molécule A



1 EI donneur

Molécule B



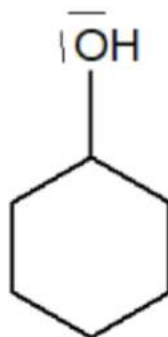
3 EI donneur :  
moins stable !!!

Molécule B = base plus forte

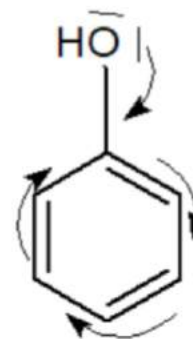
# Force d'une base

Exercice N° 2 :

Molécule A



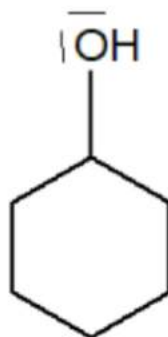
Molécule B



# Force d'une base

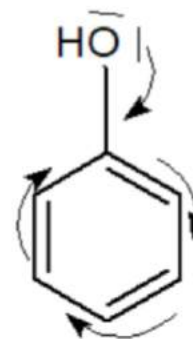
Exercice N° 2 :

Molécule A



1 EI donneur

Molécule B



1 M stabilisateur

Molécule A = base la plus forte

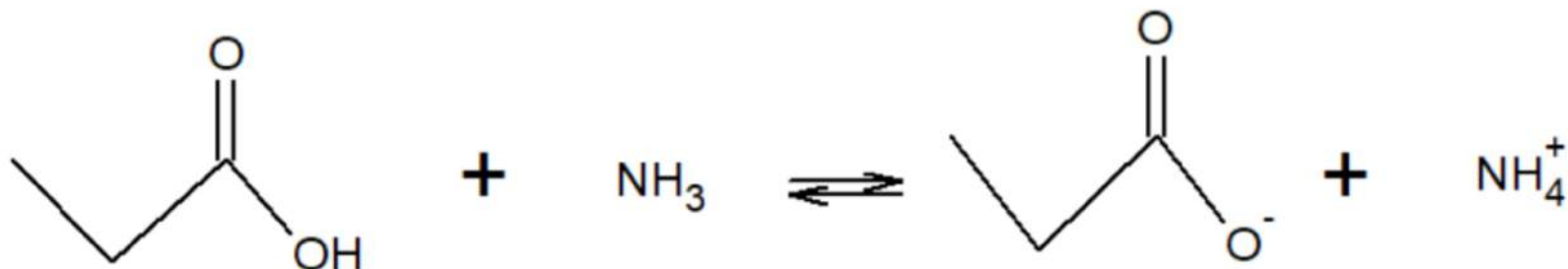
# Réactions Acido-basiques



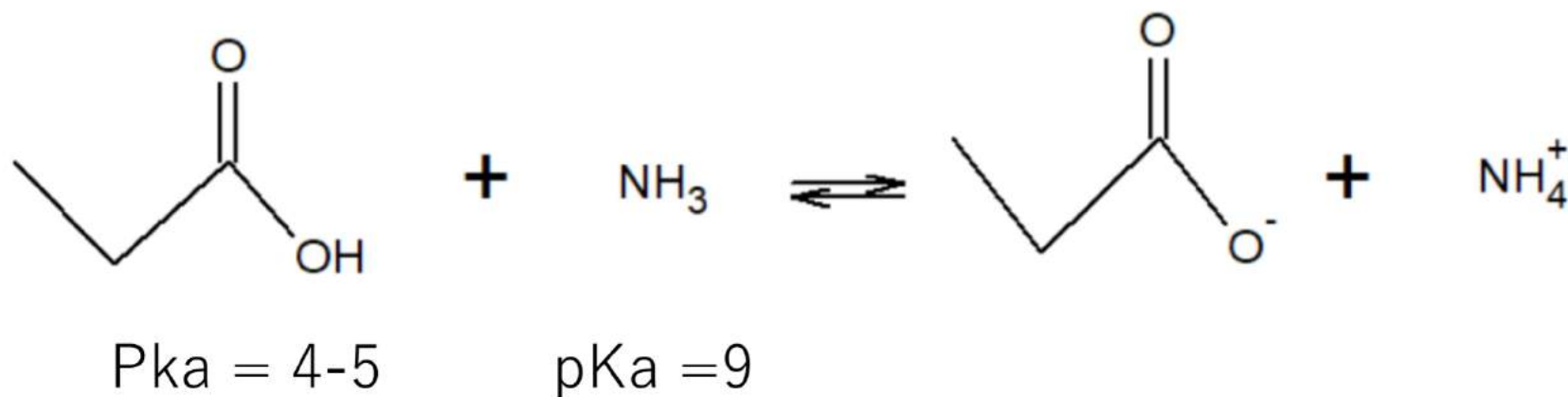
- > N'a lieu que si  $\text{pKa}(\text{acide}) < \text{pKa}(\text{base})$
- > Totale si  $\Delta\text{pKa} > 3$
- > Sous contrôle thermodynamique
- > Renversible

# Réactions Acido-basiques

Exemple 1 : cette réaction est-t-elle possible ? Si oui, est-t-elle totale ?



# Réactions Acido-basiques

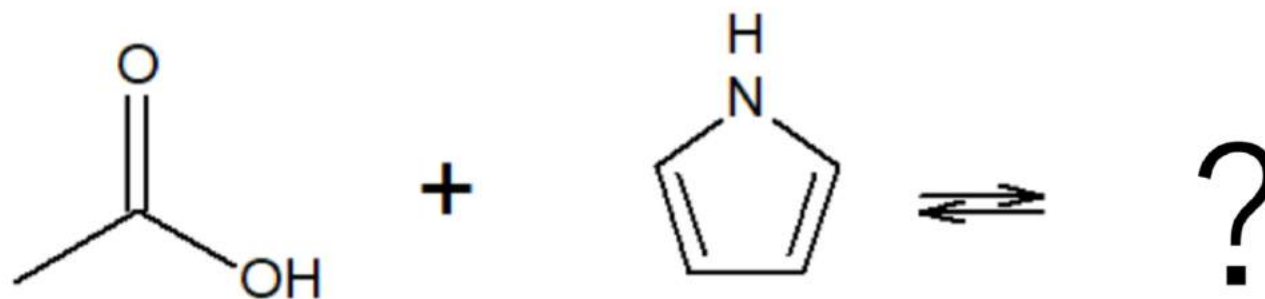


Pka Acides carboxyliques = 4-5

Pka Amines = 9

# Réactions Acido-basiques

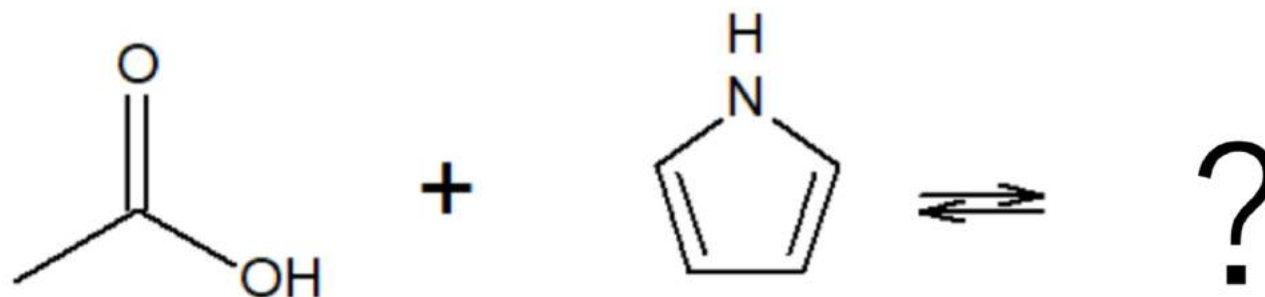
*Exemple 2 : même question.*



$\text{Pka} = -2$

# Réactions Acido-basiques

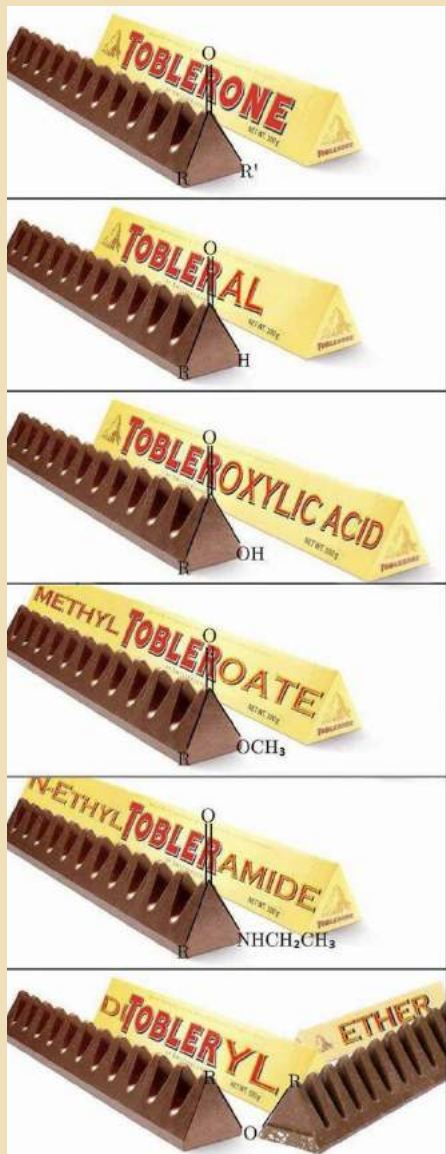
Exemple 2 : même question.



$\text{Pka} = -2$

→  $\text{pKa}(\text{Acide}) > \text{pKa}(\text{Base})$  : réaction impossible !!!

# Entracte finale



ue1 vs



The floor is DMSO

Hexane:

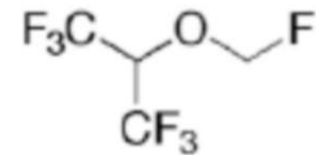


# Les alcanes

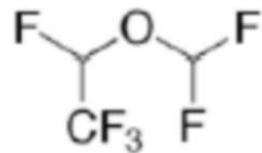


# Les alcanes

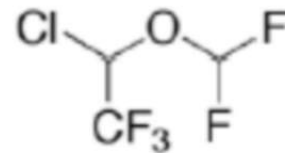
- Très peu réactifs
- Servent surtout pour les combustions
- Permettent de donner des dérivés plus réactifs : les halogéno-alcanes



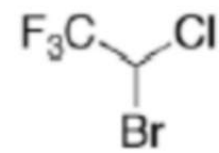
**Sévoflurane**  
(1990)



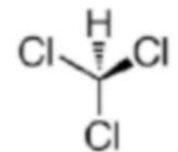
**Desflurane**  
(1980)



**Isoflurane**  
(1970)

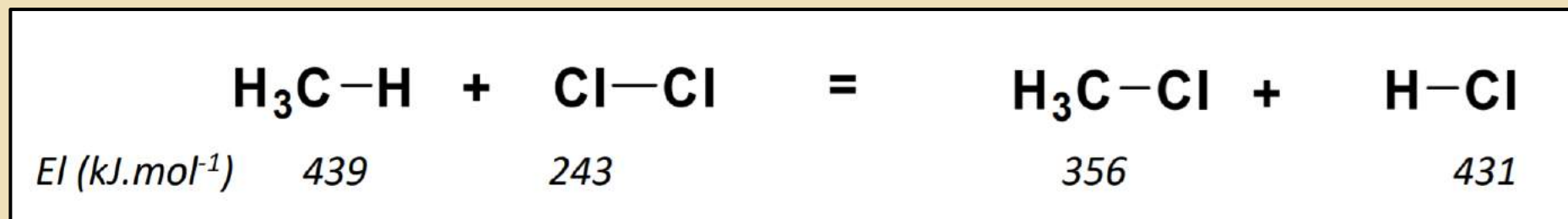


**Halothane**  
(1956)



**Chloroforme**  
(1853)

# Substitutions radicalaires :



- Formation d'un halogénoalcane à partir d'un alcane et d'un di-halogène
- Cette réaction nécessite forcément un apport d'énergie (  $\Delta$  ou  $h\nu$  ).
- Réaction exergonique

# Substitutions radicalaires :

1<sup>ère</sup> étape : Amorçage ou initiation : On va créer nos IR radicalaires par apport d'énergie.

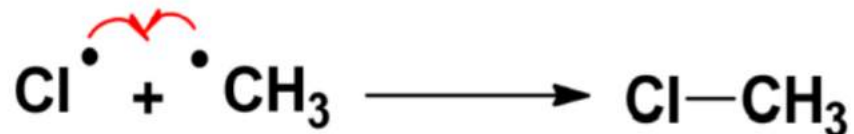


2<sup>ème</sup> étape : propagation : Les radicaux halogènes attaquent les alcanes, ce qui forme des radicaux alcanes et un acide halogène. Les radicaux alcanes attaquent des di-halogènes, formant un radical halogène et un halogéno alcane, et ainsi de suite ... c'est une réaction en chaîne qui s'auto alimente.



# Substitutions radicalaires :

3<sup>eme</sup> étape : terminaison : tout les radicaux s'assemblent.

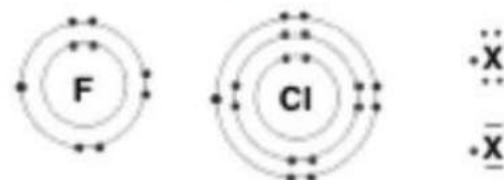


# Réactivité des halogéno-alcanes

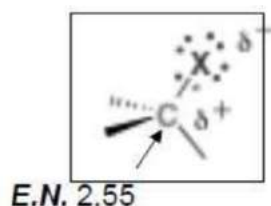
Rappel : les halogènes

Atome	N° atomique (Z)	Structure électronique
F	9	K(2) L(7)
Cl	17	K(2) L(8) M(7)
Br	35	K(2) L(8) M(18) N(7)
I	53	K(2) L(8) M(18) N(18) O(7)

7 électrons sur la couche de valence



**Halogénoalcanes : Polarisation de la liaison carbone-halogène**



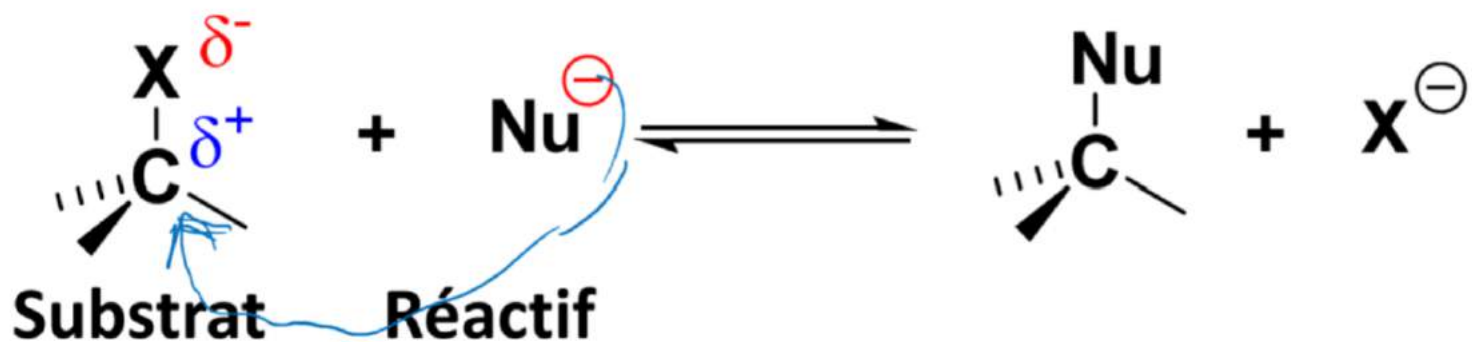
	F	3,98
	Cl	3,16
Taille ↓	Br	2,96
	I	2,66
	↑ Électronégativité	

*Polarisation de la liaison C-X*



# Réactivité des halogéno-alcanes

## III. Substitutions nucléophiles



Nu <sup>-</sup>	Fonction Créée	
HO <sup>-</sup>	Alcool	N <sub>3</sub> <sup>-</sup> Azotures
RO <sup>-</sup>	Ether oxyde	NC <sup>-</sup> Nitriles
R <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	Amines	HS <sup>-</sup> Thiols

# Réactivité des halogéno-alcanes

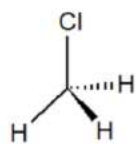
## A) Facteurs

Les SN dépendent de plusieurs facteurs :

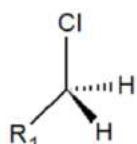
\* Nucléofugacité de X : c'est la capacité de X à prendre la poudre de l'estempette ( à partir quoi ). On aura un bon nucléophile, si celui-ci est une base faible  $\Leftrightarrow$  une base stable. Les bases fortes sont de très mauvais groupement partants.

\* Nucléophilie du réactif : une nucléophilie importante favorise l'attaque sur le centre électrophile, donc si l'atome est volumineux, la molécule peu encombrée et s'il y a une charge négative.

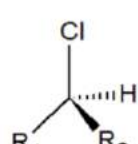
\* Classe de la fonction C-X :



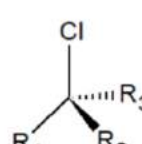
*Nullaire*



*Primaire*



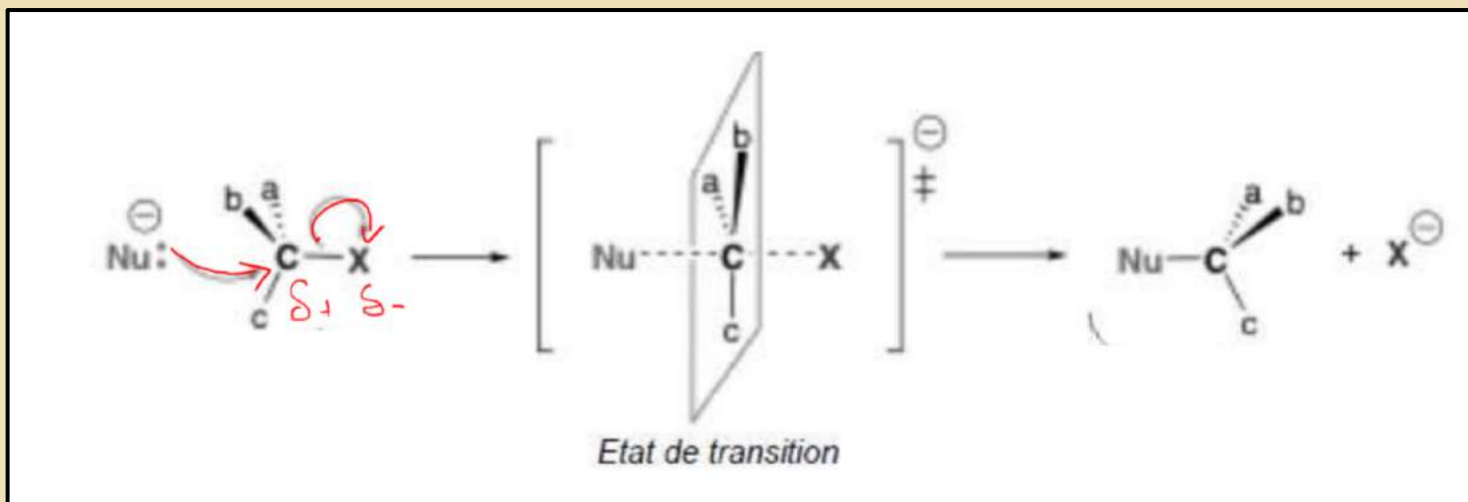
*Secondaire*



*Tertiaire*

\* Solvant de la réaction

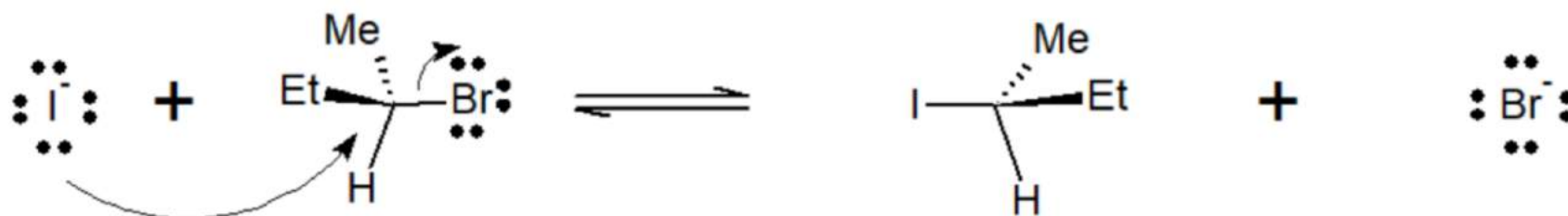
# Les substitutions nucléophiles d'ordre 2 (sn2)



- Processus concerté en **1 étape** (état de transition pentavalent en bipyramide trigonale)
- **Attaque en anti** du nucléofuge par le nucléophile
- Inversion de configuration relative entre le réactif et le produit : **inversion de Walden**
- **Walden**  $\neq$  inversion de configuration absolue

# $S_N2$

Exemple de  $S_N2$  :



→ **Réactif** : On a un Carbone de configuration absolue R ( cf cours 1 )

→ **Produit** : On a un carbone de configuration absolue S

On a donc aussi une inversion de configuration Absolue.

# Sn 2

## Favorisant la SN2

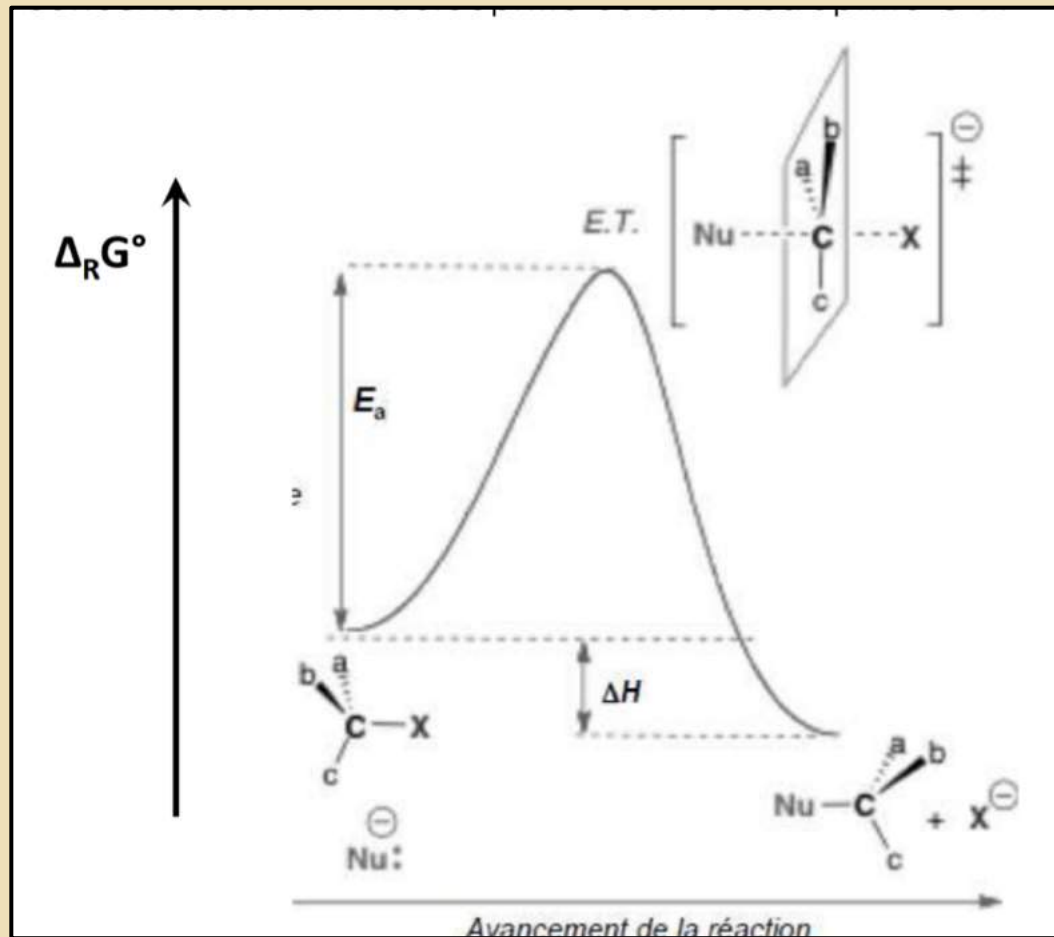
- Molécules peu encombrées
- carbone primaire / secondaire
- Bon nucléophile ( I<sup>-</sup> ; Br<sup>-</sup> )
- Moyen nucléofuge ( F<sup>-</sup> ; Cl<sup>-</sup> ; )
- Les solvants polaires aprotiques ( DMF , DMSO ... )

## Défavorisant la SN2

- Tout facteur déstabilisant la bipyramide ( effets électriques, encombrement stérique ).
- **JAMAIS DE CARBONE TERTIAIRE DANS LES SN2 +++**

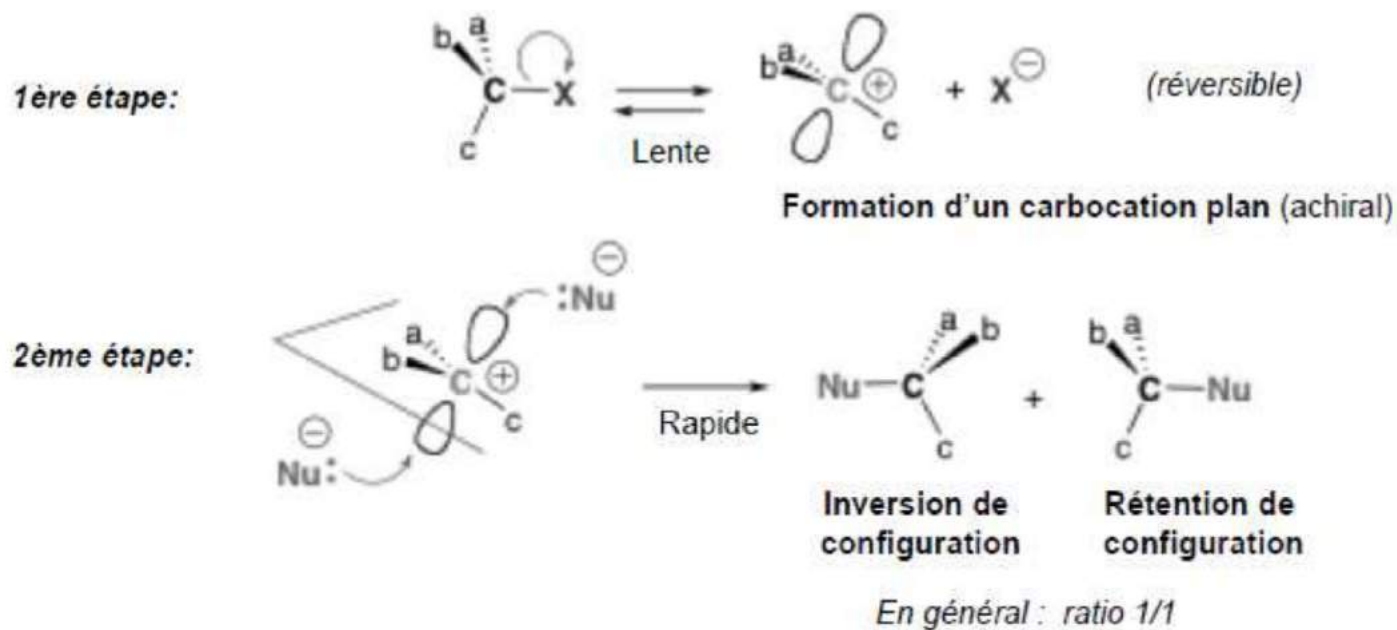
# $S_N2$

→ Les  $S_N2$  sont stéréospécifique : 1 seul stéréoisomère final



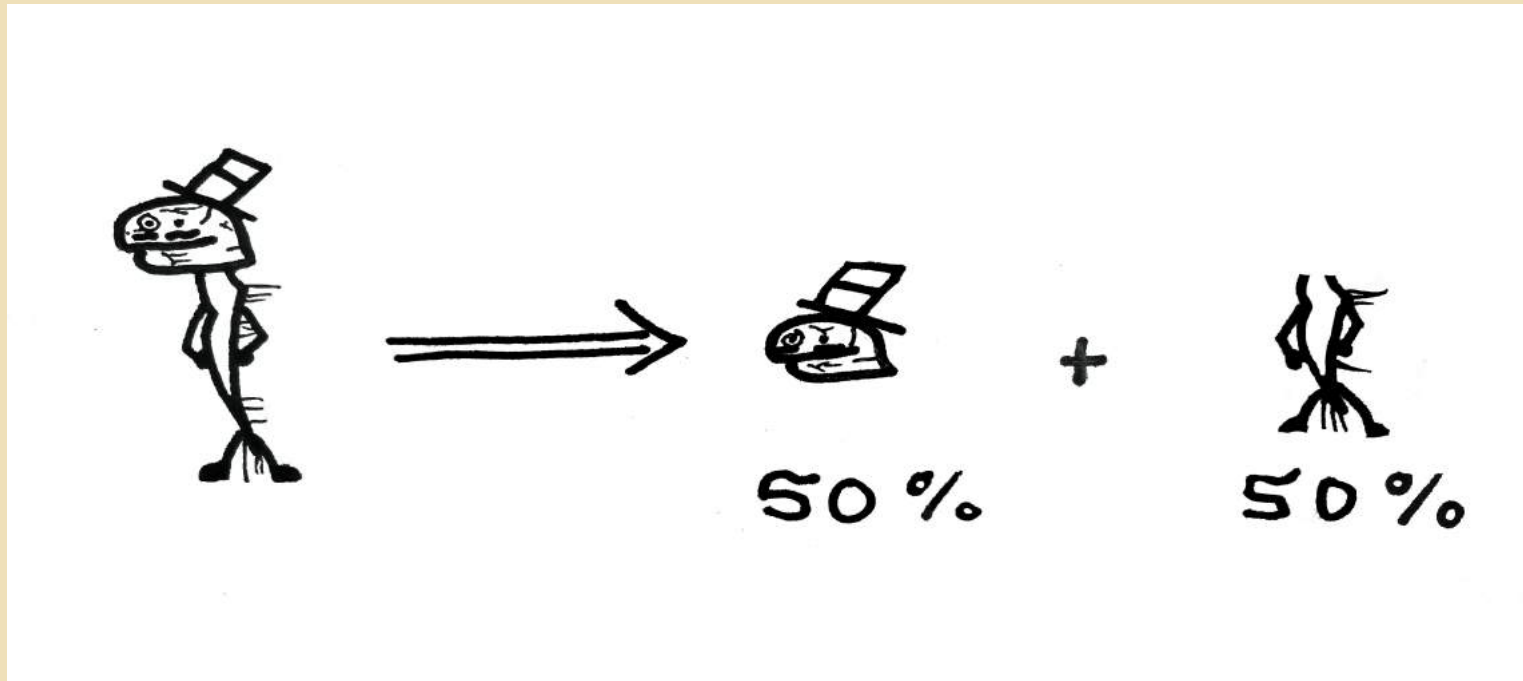
# $S_N1$

Il s'agit d'un processus en deux étapes : on a un intermédiaire réactionnel , et cet IR est un **carbocation**.





# Ex 1

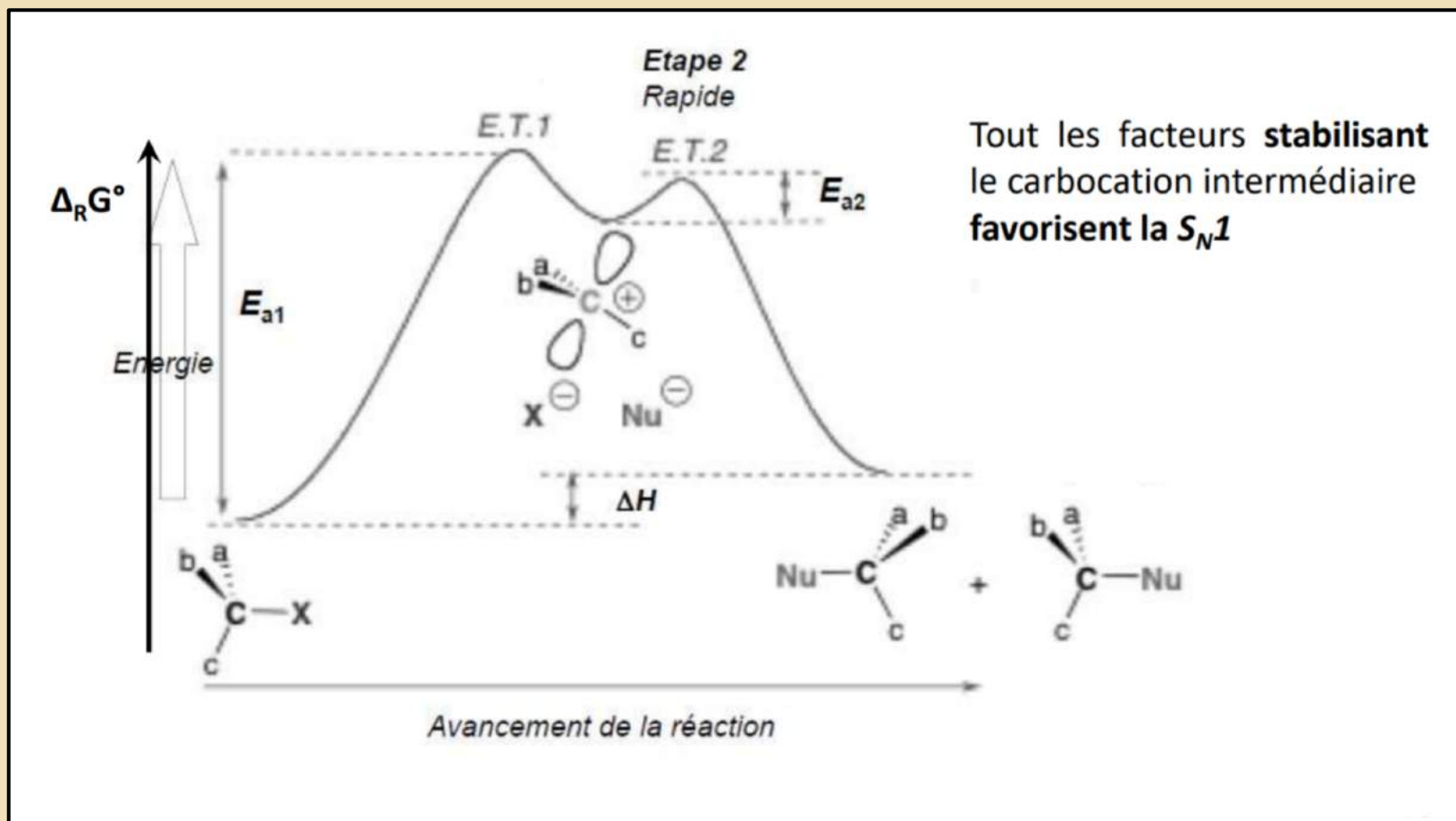
- Non stéréosélective : deux produits finaux en proportions égale
- Non stéréospécifique : deux stéréoisomère



# Sn 1

	
<p>-&gt; Tout facteurs stabilisant le carbocation IR.</p> <p>-&gt; Bon nucléofuge ( I<sup>-</sup> ; Br<sup>-</sup> )</p> <p>-&gt; Solvant polaires protiques ( EtOH , MeOH...)</p> <p>-&gt; Carbone secondaire / tertiaire</p>	<p>-&gt; <b>JAMAIS DE CARBONE PRIMAIRE POUR LES SN1</b> +++ ( <i>ils ne stabilisent pas assez le c<sup>+</sup></i> )</p>

# $S_N1$

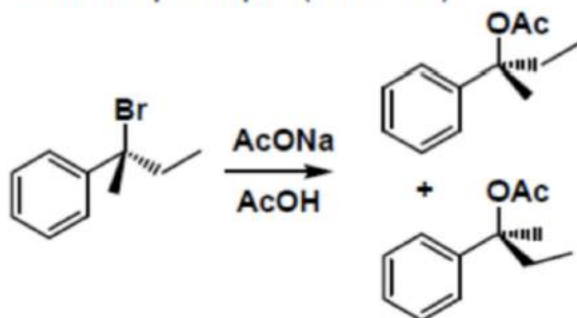


# $S_N$ 1

## $S_N1$

Conditions préférentielles

- Bon nucléofuge.
- Substrat tertiaire (ou  $C^+$  stabilisé)
- Nucléophile moyen à fort
- Solvant protique (ionisant)



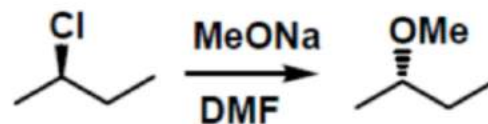
Implications

Intermédiaire réactionnel plan  
2 faces d'attaques équivalentes  
Conduit à un mélange racémique

## $S_N2$

Conditions préférentielles

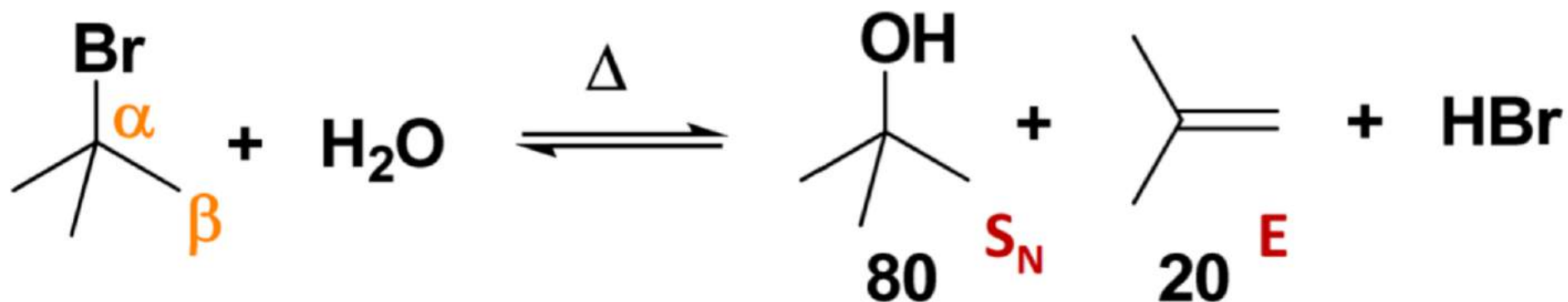
- Nucléophile fort
- Nucléofuge moyen.
- Substrat primaire
- Solvant polaire aprotique



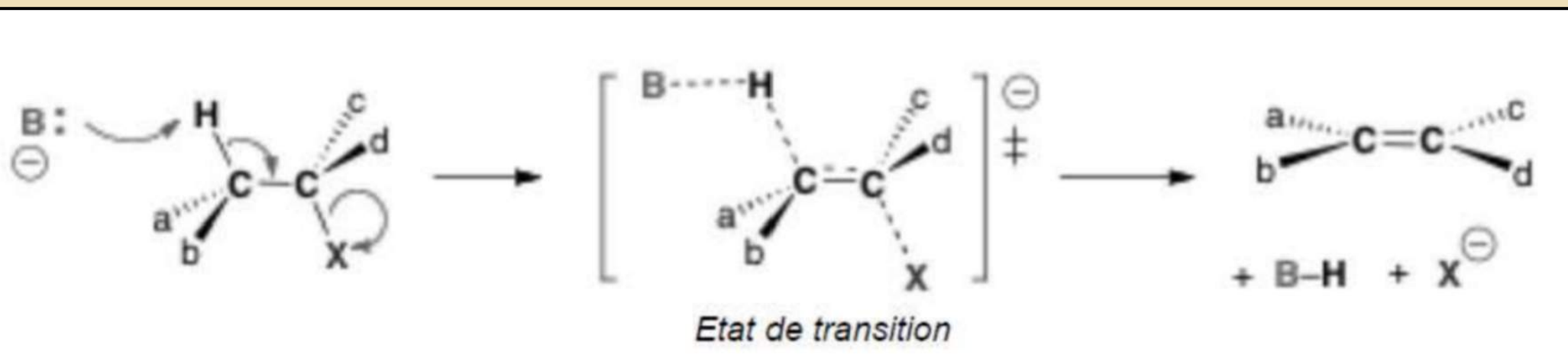
Implications

Réaction en 1 étape : état de transition pentacoordonné  
Inversion de Walden

# Les éliminations



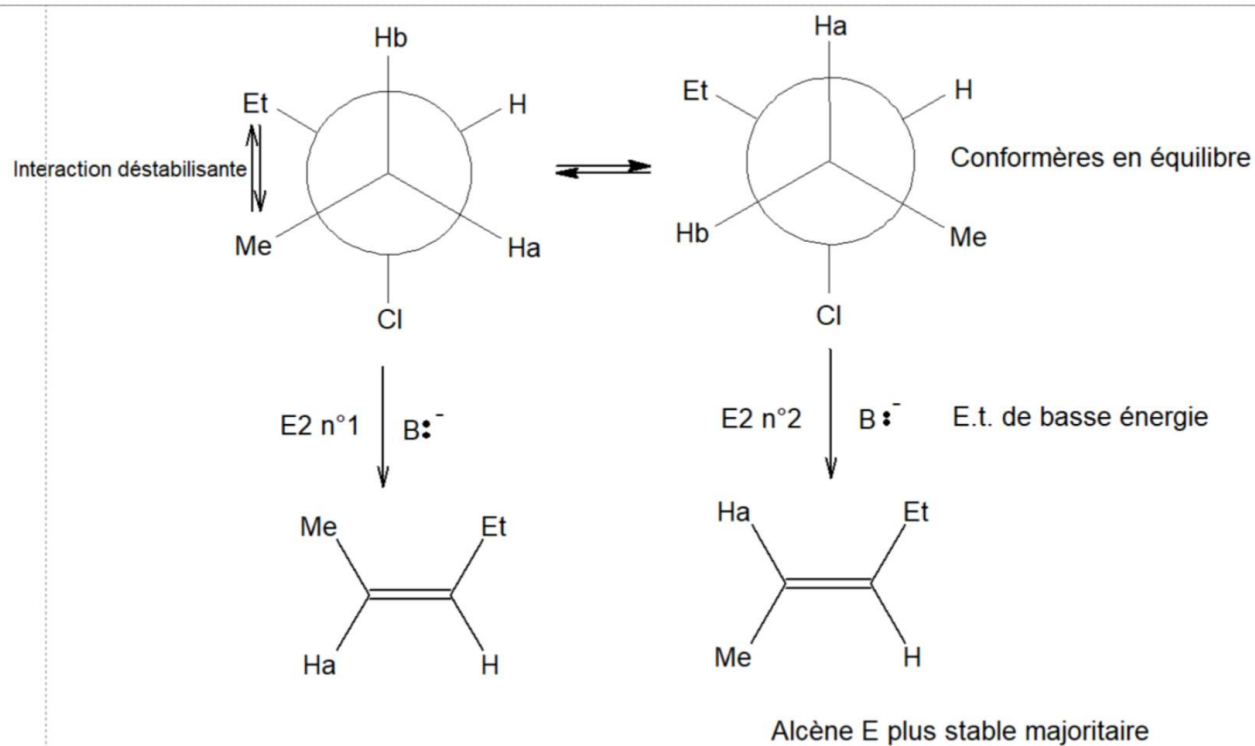
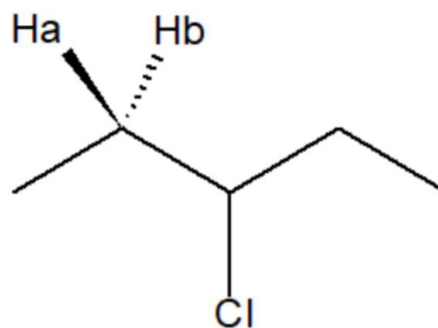
# Éliminations d'ordre 2 (E2)



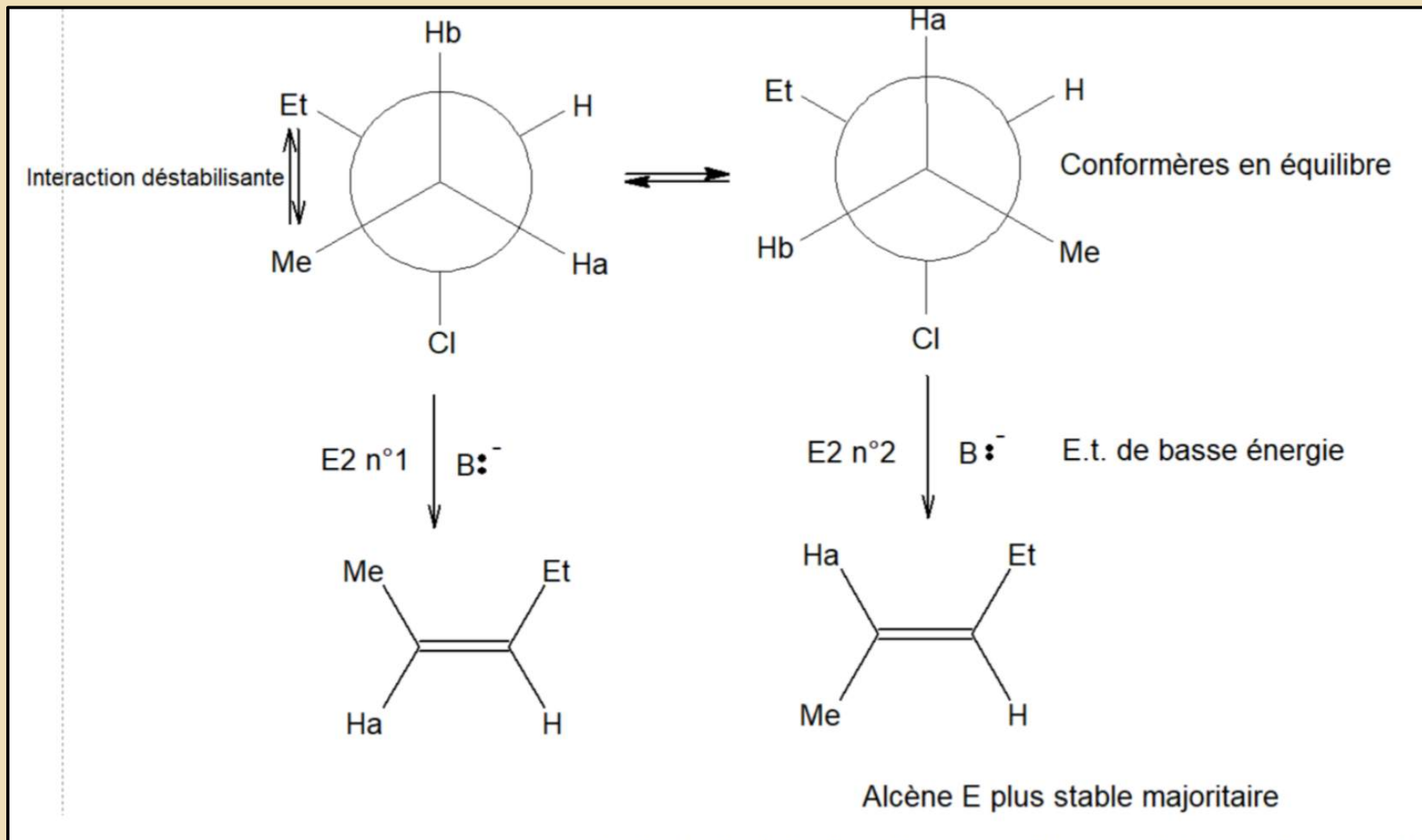
→ La base arrache le proton en antipériplanaire /!\

→ Départ du nucléofuge en simultané de l'arrachage du proton

# F2



# F2

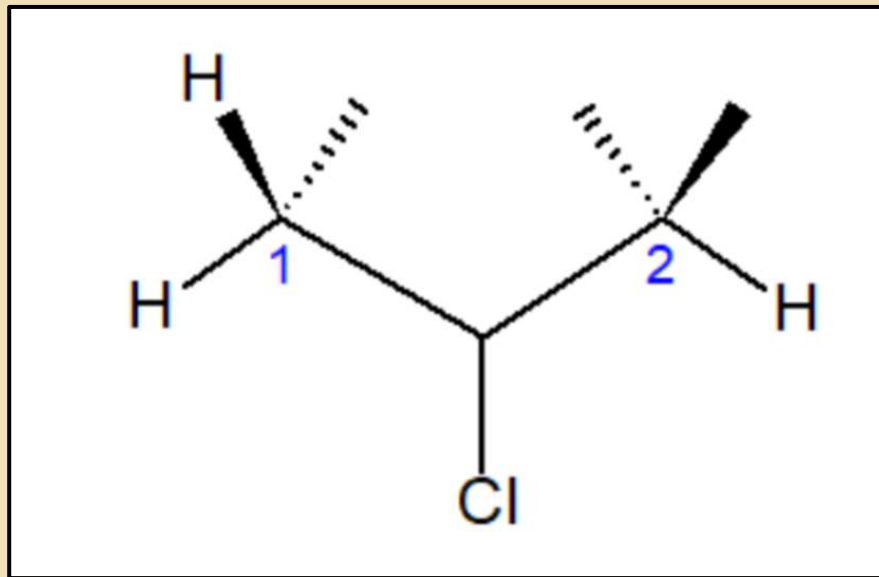


→ Sous contrôle cinétique , car on joue sur l'état de transition

*F2*

→ Stéréospécifique : On aura la formation d'un seul composé à la fin

→ Régiosélective : on forme l'alcène le plus stable, soit le plus substitué



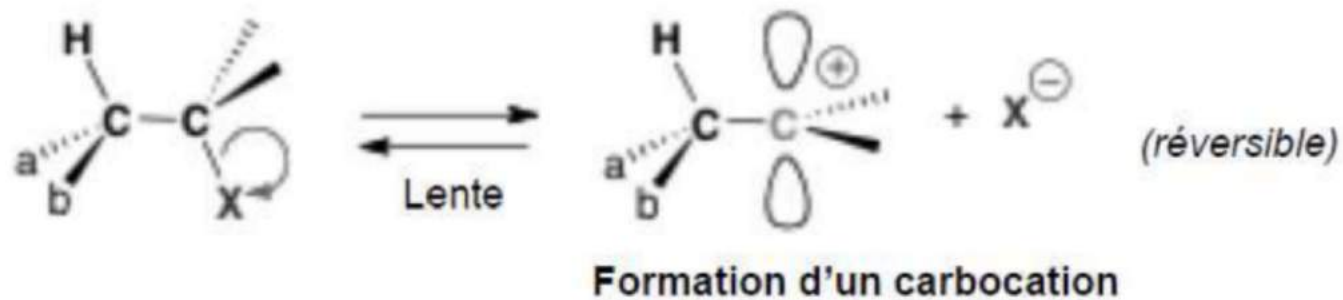
# *F2*



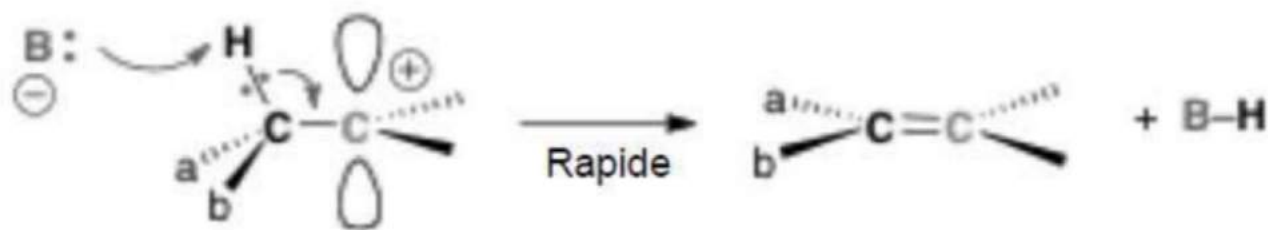
- > Bases Fortes peu nucléophile
- > Substrat primaire
- > Nucléofuge moyen
- > Solvant polaire aprotique ( comme les SN2 )

*F1*

**1ère étape:**

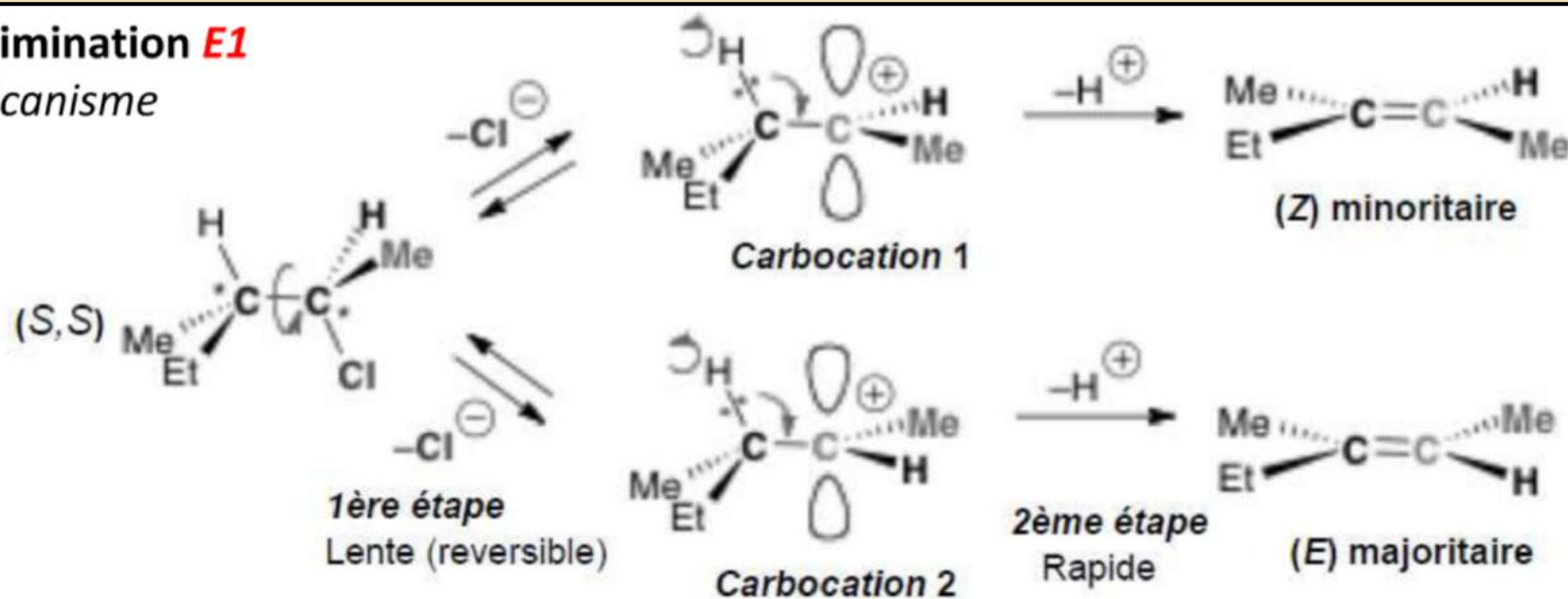


**2ème étape:**



# E1

## Élimination **E1** Mécanisme





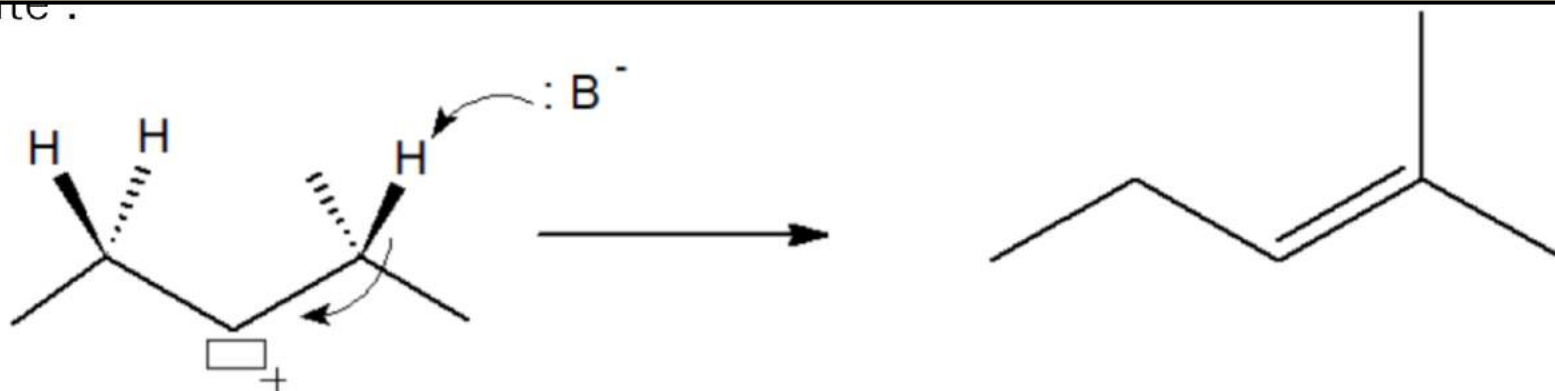
- **Non stéréospécifique** : on a plusieurs stéréoisomères possible à partir d'un seul stéréosiomère.
- **Stéréoselective** : on a plusieurs stéréoisomères , avec l'un d'entre eux majoritaire ( l'alcène E).
- **Régioselective** : Comme dit précédemment, la règle de Zaitsev énonce le fait que l'on forme le carbocation le plus substitué.

*F1*

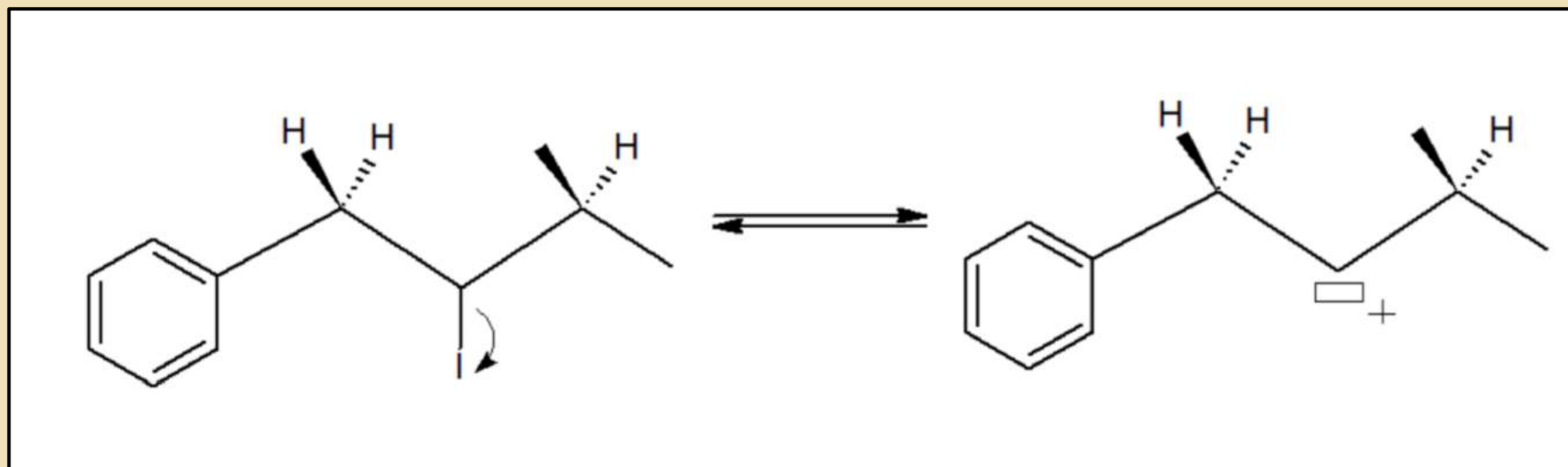
Exemple 1 : Règle de Zaitsev applicable



suivante :

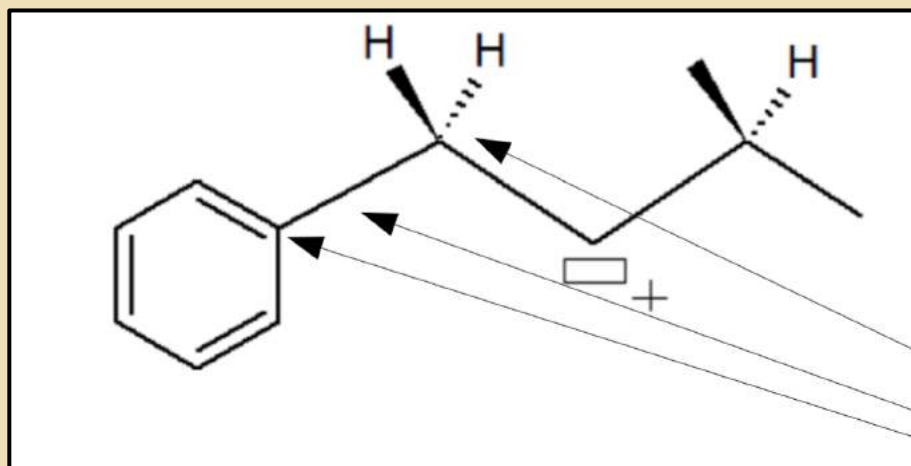
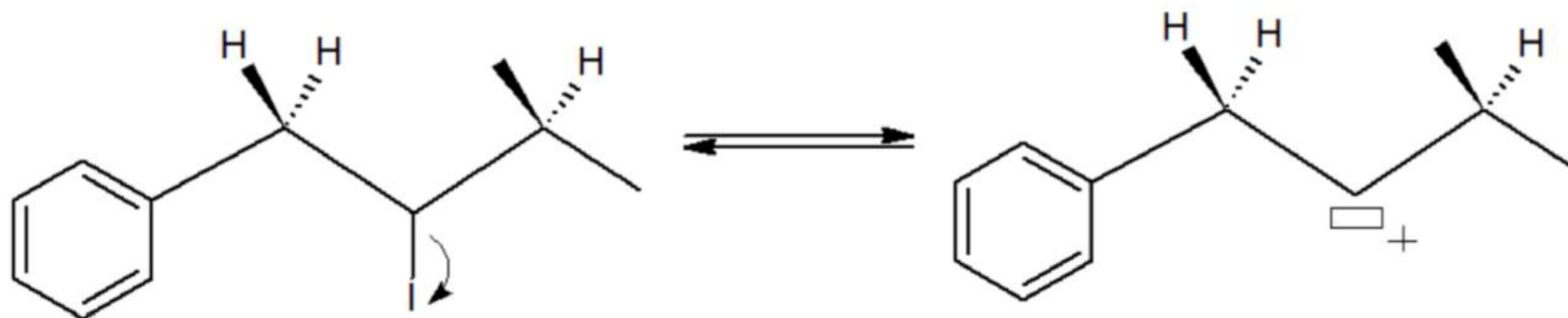


*F1*



*F1*

Exemple 2 : règle de Zaitsev non applicable



$\pi$   
 $\sigma$   
 $\pi$

*F1*



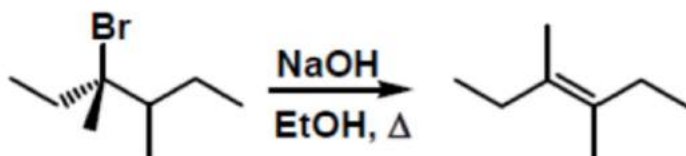
- > Substrat tertiaire
- > Solvant polaire protique
- > Base moyenne à forte
- > Température élevée
- > Bon nucléofuge

# E1

## E1

### Conditions préférentielles

- Bon nucléofuge.
- Substrat tertiaire (ou C<sup>+</sup> stabilisé)
- Base moyenne à forte
- Solvant protique (ionisant)
- température élevée (reflux du solvant)



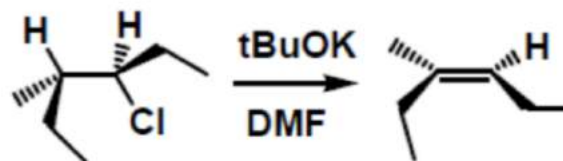
### Implications

Intermédiaire réactionnel plan  
Conduit à l'alcène le plus stable  
(Zaitsev), le + substitué et de config. *E*

## E2

### Conditions préférentielles

- Base forte à très forte (peu Nu<sup>-</sup>)
- Nucléofuge moyen.
- Substrat primaire
- Solvant polaire aprotique
- (température facultative)



### Implications

Réaction en 1 étape  
Arrachement du H anti  
La stéréochimie de l'alcène  
dépend du produit de départ

# Compétition $S_n$ / $E$

Molécule

C I<sup>R</sup> / II<sup>R</sup>

Solvant aprotique  
Pas de mésomérie  
Nucléofuge moyen

Ordre 2

Base forte

Base forte

SN2

E2

C II<sup>R</sup> / III<sup>R</sup>

Solvant protique  
Mésomérie stabilisatrice  
Bon nucléofuge

Ordre 1

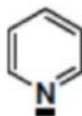
Pas de  
Chaleur  $\Delta$

Chaleur  $\Delta$ ,  
base faible

SN1

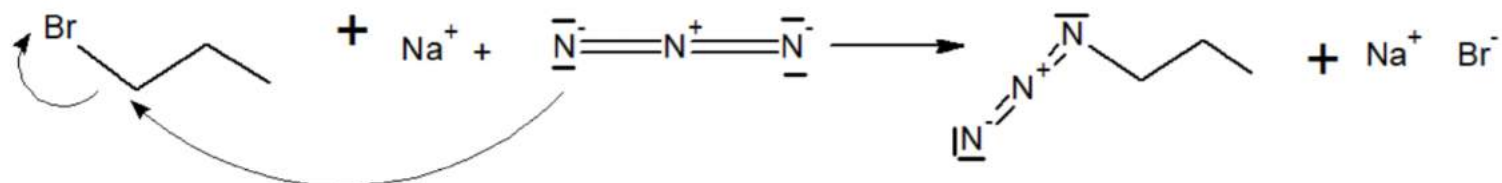
E1

## Compétition Sn / £

Nucléophilie	↑	HS <sup>-</sup>				
		I <sup>-</sup>				
		NC <sup>-</sup>		Bu <sup>-</sup> Li <sup>+</sup>	50	
		CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>		NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	38	
		CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	LDA =	(iPr) <sub>2</sub> N <sup>-</sup> Li <sup>+</sup>	35	
		Br <sup>-</sup>		Na <sup>+</sup> H	35	
		N <sub>3</sub> <sup>-</sup>		tBuO <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	18	
	- - -	RNH <sub>2</sub>		EtO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	17	Basicité
		Cl <sup>-</sup>		MeO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	16	
		CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		HO <sup>-</sup>	15,7	
		F <sup>-</sup>		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	11	
		RCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		R-NH <sub>2</sub>	10-11	
		CH <sub>3</sub> OH		 = Pyridine (Py)	6	
				CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,5	

# Socratic

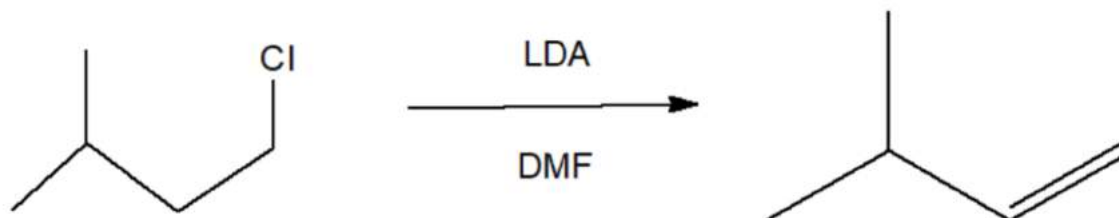
Réaction n° 1:



Réaction n° 2:

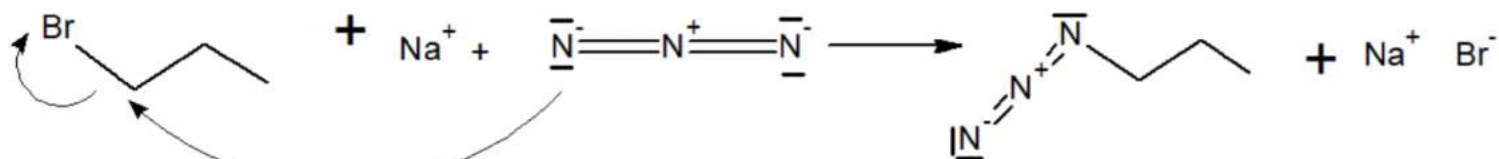


Réaction n° 3:



# Socratic

Réaction n° 1:



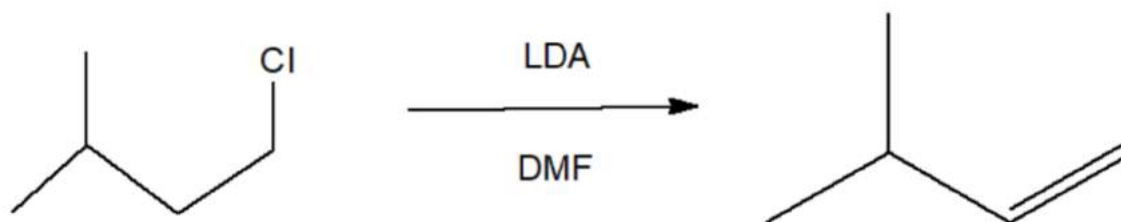
# Socrative

Réaction n° 2:



# Socratic

Réaction n° 3:



*Des questions ?*



