

Olympiades Internationales de la Chimie 2019 : Bases de chimie organique – Substitutions et éliminations

Lycée du Parc – Cours assuré par C. ROIZARD
clement.roizard@ens-lyon.fr

Table des matières

I La chimie organique : kezako ?	1
1 Le carbone comme brique de base	1
2 Des outils pour comprendre la chimie organique	2
2.1 L'acido-basicité	2
2.2 Nucléophilie et électrophilie	2
2.3 Nucléofugacité et électrofugacité	2
2.4 Nucléophilie ou basicité?	3
3 Les interactions entre les différentes fonctions	3
3.1 Principe	3
3.2 Les effets inductifs	3
3.3 La théorie de la mésomérie	4
II Modéliser la transformation chimique	4
1 Le déplacement des électrons	4
2 L'étape élémentaire	5
3 Le mécanisme réactionnel	5
4 Aspects énergétiques	5
4.1 Description énergétique d'un mécanisme	5
4.2 Postulat de Hammond	6
5 Propriétés des réactions	6
III Les substitutions	7
1 Généralités	7
2 Les substitutions nucléophiles	7
2.1 Exemples	7
2.2 Deux mécanismes possibles	8
2.3 La S _N 2	8
2.4 La S _N 1	9
2.5 S _N 1 ou S _N 2 ?	10
3 Un peu d'inattendu : les transpositions	10
IV Les éliminations	11

1 Définition et mécanismes	11
1.1 Définition	11
1.2 La β élimination E_2	11
1.3 La β élimination E_1	12
1.4 Régiosélectivité	12
2 E_1 ou E_2 ?	13
3 Déshydratation des alcools	13
4 Substituer ou éliminer ?	13

Introduction

Ce cours est un premier aperçu de ce qu'est la chimie organique. Il présente la problématique de cette branche de la chimie dans un premier temps, ainsi que les outils nécessaires à la compréhension de celle-ci, puis il présente deux grandes classes de réaction : les substitutions et les éliminations. Le niveau de ce cours est d'un niveau PCSI. Il a été rédigée sur inspiration libre du cours proposé par Nicolas Dubouis et à l'aide de livres de divers niveaux.

Première partie

La chimie organique : kezako ?

1 Le carbone comme brique de base

Une **molécule organique** est une molécule possédant une **structure carbonée** ou encore **squelette carboné**, c'est-à-dire un enchaînement d'atomes de carbone reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes.

Dans une telle molécule, la plupart des atomes de carbone sont reliés à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Une molécule organique peut cependant comprendre d'autres atomes appelés **hétéroatomes**. Les plus courants sont l'oxygène, l'azote, le soufre et les halogènes. Le carbone fait partie de la 2e période de la classification périodique et sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^2$. Il possède donc 4 électrons de valence et nécessite donc 4 électrons pour attendre l'octet. **Il formera donc toujours 4 liaisons dans sa forme la plus stable**, qu'elles soient simples, doubles ou triple.



LE CARBONE À 5 PATTES EST UNE HÉRÉSIE !!!

2 Des outils pour comprendre la chimie organique

Afin de comprendre ce qu'il se passe, on cherchera à connaître la **réactivité** des molécules en présence, c'est-à-dire leur capacité à réagir avec certaines classes de molécules. Notons que l'étude de la réactivité n'a de sens que dans le cadre d'un contrôle cinétique.

2.1 L'acido-basicité

Bien sur, les molécules organiques peuvent faire preuve d'acido-basicité.

Fonctions acides : Acide carboxylique, ammonium...

Fonctions basiques : Carboxylates, amines, alcoolates ...

Remarque : Les réactions acido-basique seront toujours les réactions les plus rapides et donc celles qu'il faut considérer en premier.

2.2 Nucléophilie et électrophilie

Un atome ou groupe d'atome est dit **nucléophile** s'il possède des électrons réactifs pouvant former une liaison, à savoir un doublet non liant ou une double liaison. L'atome ou le groupe d'atome est d'autant plus nucléophile qu'il y a d'électrons disponibles.

Exemples : Amines, alcools, alcènes, alcoolates, carboxylates.

Un atome ou groupe d'atome est dit **électrophile** s'il peut facilement accepter des électrons. L'atome ou le groupe d'atome sera d'autant plus électrophile qu'il peut facilement accepter des électrons.

Exemples : Aldéhydes, cétones, carbocations...

On peut savoir si un carbone est électrophile ou nucléophile en regardant s'il est appauvri ou enrichi en électrons par des effets inductifs ou mésomères (*vide infra*).

Dans des conditions cinétiques, le meilleur nucléophile réagira sur le meilleur électrophile

Un autre effet qui joue sur la nucléophilie et sur l'électrophilie est l'encombrement. Plus le centre est encombré moins il sera nucléophile ou électrophile. On définit donc des classes de substrat pour les fonctions de type alcool, dérivé halogéné... :

- Si le carbone portant la fonction est lié à deux hydrogènes, on parle de **fonction primaire**.
- Si le carbone fonctionnel est lié à un hydrogène, on parle de **fonction secondaire**.
- Si le carbone fonctionnel n'est lié à aucun hydrogène, on parle de **fonction tertiaire**.

Notons que cette classification n'est valable que pour des chaînes alkyles, c'est-à-dire sans double liaison.

2.3 Nucléofugacité et électrofugacité

Un atome ou groupe d'atome est dit **nucléofuge** s'il peut aisément quitter la molécule en emportant les deux électrons de la liaison qui le liait.

Exemples : Halogénures, alcools activés...

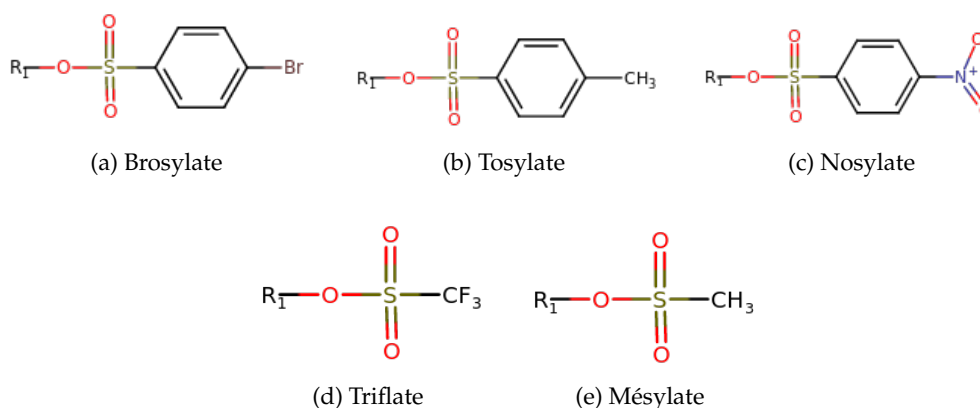


FIGURE 1 – Exemples de bons groupes partants

On observe empiriquement que plus le groupe partant est un acide fort, meilleur nucléofuge il sera.

Du meilleur au moins bon nucléofuge : Triflate > Nosylate > Brosylate > Tosylate > Mésylate
 Les pKa : -14,9 < ? < ? < -6,5 < -1,9

Un atome ou groupe d'atome est dit **électrofuge** s'il peut aisément quitter une molécule sans emporter les électrons de la liaison qui le liait.

Exemples : H⁺ ou Li⁺.

2.4 Nucléophilie ou basicité ?

Un atome ou groupe d'atome est souvent à la fois basique au sens de Brønsted et nucléophile. En effet, ces deux notions reposent sur la possession d'un doublet non liant. Cependant seule la nucléophilie est affectée par l'encombrement stérique. En effet, l'ajout d'un hydrogène, autrement dit la basicité de Brønsted, reste indifférente à l'encombrement de la base. En effet, l'atome d'hydrogène est très petit. Au final, une molécule très encombrée ne peut pas être nucléophile. Ainsi le butyllithium (BuLi) est beaucoup plus nucléophile que le tert-Butyllithium ((CH₃)₃CLi).

3 Les interactions entre les différentes fonctions

3.1 Principe

De par une proximité, deux fonctions dans une même molécule peuvent changer leurs propriétés respectives, en les exacerbant ou les inhibant. Cela influe donc directement sur la nucléophilie ou l'électrophilie des différentes fonctions en interaction.

Exemple : Dans les groupes partants précédents, on voit que les propriétés électroniques du cycle benzénique sont modifiées par la présence de différents substituants.

3.2 Les effets inductifs

Il s'agit d'un effet à courte portée, soit une ou deux liaisons. Il repose sur la différence d'électronégativité entre deux atomes adjacents. Le plus électronégatif attirera à lui les électrons de la liaison.

Celle-ci sera **polarisée**. On parle d'**effet inductif attracteur** de l'atome le plus électronégatif sur le moins électronégatif ou encore d'**effet inductif donneur** du plus électropositif vers le plus électronégatif, selon le point de vue adopté. On peut ainsi comprendre si un atome ou un groupe d'atome est appauvri ou enrichi en électron. Un effet inductif a donc un effet direct sur la nucléophilie ou l'électrophilie.

Exemple : Les dérivés halogénés.

3.3 La théorie de la mésomérie

Dans une molécule, la plupart des électrons sont localisés directement au voisinage des atomes auxquels ils correspondent. Pourtant il existe un certain type d'électrons appelés **délocalisables** qui peuvent se déplacer sur l'ensemble de la molécule, sous réserve que certaines conditions soient réunies :

- Les électrons en questions doivent provenir d'une liaison double ou triple, ou bien encore d'un doublet non-liant.
- Les atomes doivent s'enchaîner de telle sorte que le mouvement des électrons délocalisables n'entraîne pas d'hypervalence pour des atomes des deux premières périodes.
- Les électrons délocalisables se déplacent sur les **atomes conjugués**.

L'existence des électrons délocalisables implique donc l'existence de différentes formes pour une même molécule. Elles sont appelées **formes mésomères**. Chacune d'entre elle reflète un aspect de la molécule avec plus ou moins de poids. C'est la prise en compte de toutes ces formes qui permet de mieux comprendre les interactions entre les fonctions et donc la réactivité de la molécule. Notons que le déplacement n'est pas limité dans l'espace, tant que les conditions nécessaires sont réunies.

Exemples : Le benzène, la fonction énone...

Type de liaison	C-C (Ethane)	C=C (Ethène)	C=C (Benzène)
Longueur de liaison (pm)	154	134	139

FIGURE 2 – Tableau illustratif de l'importance de la mésomérie. On y constate par exemple que la liaison C=C du benzène possède une taille intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double.

Pour dessiner des formes mésomères il convient d'employer un formalisme particulier :

- Toutes les formes mésomères sont encadrées par des crochets ou des accolades.
- Les formes mésomères sont séparées les unes des autres par des doubles flèches simples.
- Les déplacements d'électron sont représentés par des flèches simples à simple (1 électron) ou double (2 électrons) hameçon(s).

Parmi les différentes formes mésomères, les plus représentatives seront dans l'ordre :

- Celles qui font respecter la règle de l'octet à un maximum d'atome, hypervalence autorisée exclue.
- Celles qui présentent le moins de charge.
- Celles qui accordent charges partielles et électronégativité des atomes.
- Celles qui conservent la conjugaison d'une molécule.

Deuxième partie

Modéliser la transformation chimique

1 Le déplacement des électrons

Dans une transformation chimique, des liaisons se créent et se rompent. Cela suppose donc un déplacement d'électrons. Dans le cas d'un déplacement de deux électrons, il est symbolisé par une flèche à deux hameçons. Cette flèche doit partir d'un doublet, liant ou non, et aboutir sur une liaison ou sur un atome. On peut également dans le cas de réactions radicalaire faire se déplacer les électrons un par un. La flèche utilisée est alors à simple hameçon.

2 L'étape élémentaire

Une étape élémentaire est un événement indivisible regroupant un certain nombre de déplacement d'électrons. S'il y a plusieurs déplacements, ces déplacements sont effectués en même temps. Il n'y a pas possibilité des les dissocier afin de passer par un intermédiaire.

Une étape élémentaire a pour but de représenter la réalité dans la mesure du possible. La formation d'une liaison résulte d'un choc entre les molécules. Ces chocs sont aléatoires et nécessitent d'avoir une bonne orientation. Ainsi, un choc favorable entre deux molécules est peu probable. Un choc favorable entre trois molécules est hautement peu probable. Un choc favorable entre plus est beaucoup trop peu probable pour avoir lieu. Par conséquent, un acte élémentaire ne saurait faire intervenir plus de trois molécules.

3 Le mécanisme réactionnel

Un mécanisme réactionnel est un enchaînement d'étapes élémentaires de telle sorte à faire apparaître tous les intermédiaires de la réaction. Il doit représenter la réalité.

Un mécanisme réactionnel est dit **complexe** s'il comprend plusieurs étapes. Dans un mécanisme réactionnel, il y a une étape élémentaire de plus que d'intermédiaire réactionnel. Ainsi un mécanisme complexe à deux étapes aura un intermédiaire.

Exemples : Toutes les transformations chimiques.

Connaître le mécanisme permet de mieux comprendre la réaction chimique et de prévoir certaines propriétés spatiales des réactifs. Les mécanismes sont constitués d'étapes de bases : réaction acido-basique, addition, élimination, substitution... C'est la connaissance de ces étapes de base qui permet l'écriture des mécanisme. L'enchaînement des étapes de bases se fait toujours en respectant la réactivité des molécules mises en jeu, c'est pour cela qu'il est primordial de trouver cette réactivité avant même de dérouler le mécanisme. On observe quelques règles :

- On commence toujours par effectuer les réactions acido-basiques possibles.
- On fait ensuite les autres étapes : substitution, addition...
- Dans tous les cas on se laisse guider par la réactivité.

Dans un mécanisme, il est fréquent que l'étape 2, par exemple, génère la réactivité des molécules impliquées dans l'étape 3. Ainsi, il faut après chaque étape analyser à nouveau la réactivité des intermédiaires nouvellement créés.

4 Aspects énergétiques

4.1 Description énergétique d'un mécanisme

Un mécanisme réactionnel suppose un déplacement d'électrons et donc de charges. Ces charges sont en interaction via la force électrostatique et cela représente une énergie. A l'équilibre, cette énergie est minimisée et c'est ce qui donne la conformation des molécules. Lors d'un mécanisme réactionnel, on quitte ce minimum d'énergie. Pour suivre ces variations d'énergie, on utilise un **graphique d'énergie** où l'énergie potentielle est représentée en fonction de l'avancement de la réaction. L'avancement de la réaction est assez difficile à quantifier avec des paramètres physiques. Pourtant la longueur d'une liaison par exemple peut être représentative ou encore des angles. De manière générale, on nommera **coordonnée de réaction**, notée c.r., la grandeur qui représentera l'avancement de la réaction, quelle qu'elle soit. Cela peut aussi bien être un mixte de plusieurs grandeurs. Leur connaissance exacte n'importe pas. Sur un tel graphique, les minima sont des composés stables ou en tout cas dont la durée de vie permet dans certaines conditions l'observation. Les maxima sont appelés **états de transition**, ou ET. Ces maxima correspondent aux structures les plus instables possibles et donc ne peuvent être observés. Leur durée de vie est de 10^{-14} s à 10^{-12} s.

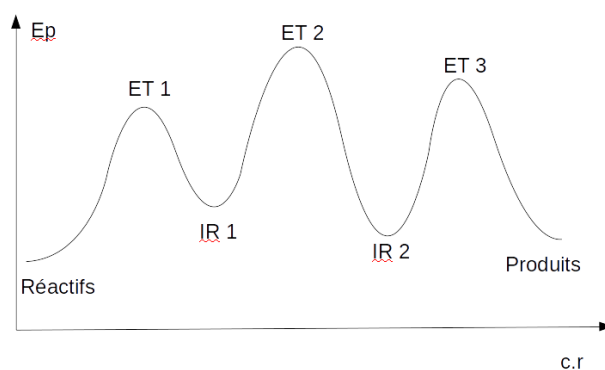


FIGURE 3 – Diagramme d'énergie potentielle d'une réaction comportant deux intermédiaires réactionnels (IR)

4.2 Postulat de Hammond

Comme mentionné précédemment, il n'est pas possible de connaître la structure des états de transitions car ils ne sont pas observables. Pourtant, comme on va voir cela dans la suite, ils sont importants pour certains raisonnements. On possède un outil pour pouvoir mieux les comprendre : le **postulat de Hammond** :

Deux états proches en structure seront proches en énergie.

Exemple : Ainsi sur le graphique précédent ET1 et ET2 sont proches en énergie de l'IR1 donc ils seront proches en structures de IR1.

5 Propriétés des réactions

Une réaction est dite **chimiosélective** si, parmi plusieurs fonctions, seule l'une d'entre elles réagit de manière préférentielle ou exclusive.

Une réaction est dite **régiosélective** si, parmi plusieurs sites sur une même fonction, l'un d'entre eux réagit préférentiellement ou exclusivement.

Une réaction est dite **stéréosélective** si, parmi plusieurs stéréoisomères, l'un est formé préférentiellement ou exclusivement.

Une réaction stéréosélective est dite **stéréospécifique** si la configuration de l'isomère obtenu est conditionnée par la configuration des réactifs.

Troisième partie

Les substitutions

1 Généralités

Une réaction de substitution est une réaction mettant en jeu un substrat possédant un groupement labile et un substituant libre. Lors de cette réaction, le substituant libre va se lier au substrat et le groupement labile va partir. Le bilan est : $R-GP + Sub \rightleftharpoons R-Sub + GP$

Il existe deux types de substitutions :

- Les **substitutions électrophiles** : le substituant seul est électrophile et le substrat va alors apporter les électrons dans la réaction pour se lier à l'électrophile. Le groupe partant sera alors un électrofuge.
- Les **substitutions nucléophiles** : le substituant seul est nucléophile et le substrat est électrophile. Le groupe partant sera alors un nucléofuge.

Les substitutions sont des réactions réversibles, c'est-à-dire que le groupement partant peut réagir pour faire partir le substituant. L'équilibre sera alors déplacé en fonction de la quantité des deux compétiteurs dans le milieu, de leurs propriétés de nucléophile ou d'électrophile et de groupe partant.

Remarque : On ne s'intéressera dans ce cours qu'aux substitutions nucléophiles.

2 Les substitutions nucléophiles

2.1 Exemples

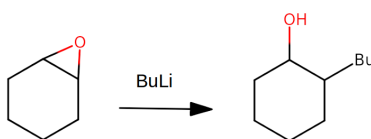
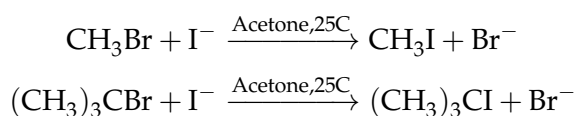


FIGURE 4 – Exemples tirés du livre "Introduction à la chimie organique" de J. Drouin aux librairies du Cèdre.

Analysons la réactivité sur le premier exemple :

- L'ion I^- est nucléophile. Il n'est pas basique.
- Le substrat présente un site nucléophile, le brome, et un site électrophile, le carbone portant le brome. De plus le brome est un nucléofuge.

On comprend donc que le nucléophile va venir réagir sur l'électrophile.

D'un point de vue cinétique, on constate que le premier exemple possède une vitesse de réaction d'ordre partiel en substrat 1 et en iodure de 1 lorsque la deuxième propose les ordres partiels respectifs 1 et 0. On en déduit donc que les deux réactions ont des mécanismes différents. Ces deux mécanismes sont toujours en compétition et celui qui l'emportera est celui qui possédera la vitesse de réaction la plus grande.

2.2 Deux mécanismes possibles

On peut proposer deux mécanismes limites. Dans certains cas, l'un représente beaucoup mieux la réalité que l'autre. Souvent ils sont exclusifs.

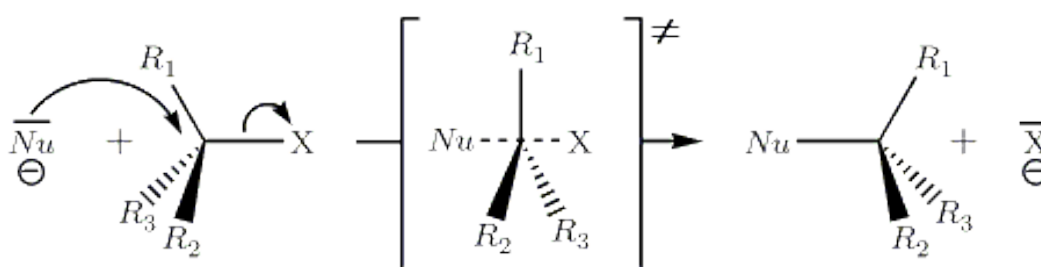


FIGURE 5 – Mécanisme de la substitution bimoléculaire ou S_N2

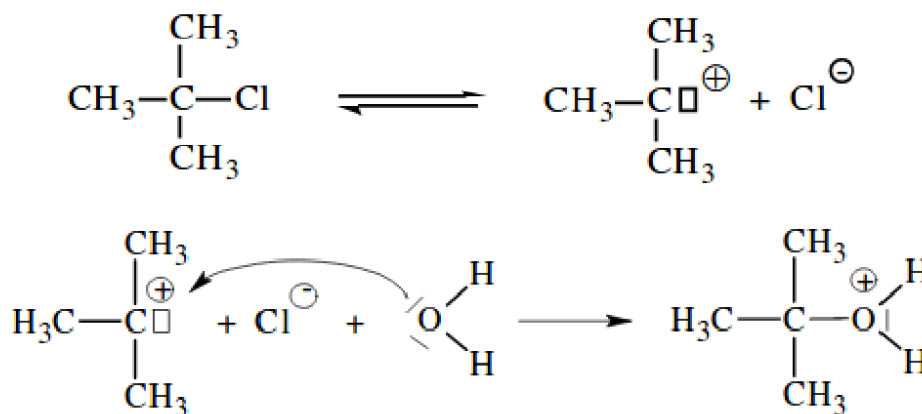
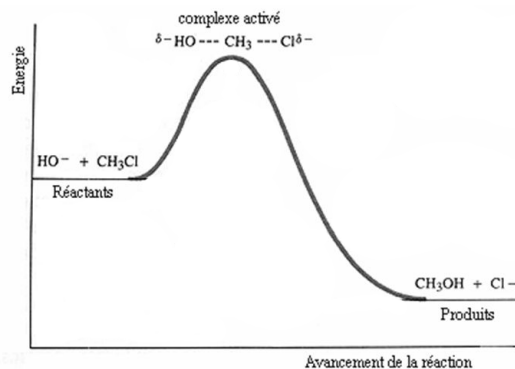


FIGURE 6 – Mécanisme de la substitution monomoléculaire ou S_N1

Bien qu'à première vue ces deux mécanismes semblent semblables, ils sont fondamentalement différents car l'un est en une étape et l'autre en deux étapes. En effet, le mécanisme de la S_N1 passe par un intermédiaire, un carbocation. On va détailler les propriétés associées aux deux mécanismes dans les parties suivantes.

2.3 La S_N2

Comme le montre le mécanisme en figure 5, la S_N2 se déroule en une unique étape. Il s'agit d'un processus **bimoléculaire**. Il ne se forme aucun intermédiaire réactionnel aussi on peut tracer le diagramme énergétique. On reconnaît le diagramme énergétique d'une mécanisme en une seule étape.

FIGURE 7 – Diagramme énergétique de la substitution bimoléculaire S_N2

Le mécanisme passe par un état de transition plan. Le nucléophile attaque du côté opposé au groupe partant. Si le nucléophile et le groupe partant ont la même priorité CIP, alors il y a inversion de configuration. On parle de **l'inversion de Walden**. On comprend donc que la S_N2 est à la fois stéréosélective mais également stéréospécifique.

D'un point de vue cinétique, comme mentionné précédemment, le mécanisme est en une unique étape élémentaire donc on peut appliquer la loi de Van't Hoff. On en déduit la loi de vitesse :

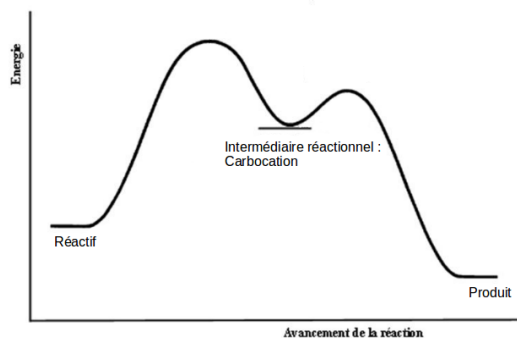
$$v_{S_N2} = k_{S_N2}[\text{Substrat}][\text{Nucléophile}]$$

Attention, dans le cas particulier de la solvolysse, c'est à dire que le nucléophile est le solvant, par exemple l'eau, il y a dégénérescence de l'ordre. La concentration en solvant est considérée comme constante et donc l'ordre global apparent de la réaction est 1.

2.4 La S_N1

Le mécanisme de la S_N1 est en deux étapes et passe par un intermédiaire : le carbocation. Il s'agit d'un carbone trivalent, chargé positivement avec une lacune électronique et de structure plane. Il s'agit d'une espèce instable dont la formation est difficile. C'est pourquoi **la première étape est L'Étape Cinétiquement Limitante (ECD)**. On peut alors écrire la vitesse de réaction :

$$v = k_1[\text{Substrat}]$$

FIGURE 8 – Diagramme énergétique de la substitution monomoléculaire S_N1

Comme vu en cinétique, pour augmenter une vitesse de réaction on peut agir sur la constante de réaction en stabilisant l'état de transition. Or celui-ci n'est pas accessible. Pourtant il est proche en énergie de l'intermédiaire réactionnel donc du carbocation. Or grâce au postulat de Hammond, on sait qu'ils seront proches en énergie. On peut donc finalement raisonner sur la stabilisation du carbocation. **Ainsi tout ce qui stabilise le carbocation accélérera la vitesse de la S_N1** .

Un carbocation est stabilisé par :

- La mésomérie : groupe donneurs à proximité ou délocalisation de la charge.
- La présence d'un ou plusieurs carbones adjacents.
- La présence d'un solvant polaire.

Par ailleurs, la S_N1 passe par un carbocation plan. Ainsi les deux faces sont équivalentes et donc le nucléophile peut attaquer des deux côtés sans préférence. Si le carbone fonctionnel était chiral, on observe sa racémisation lors de la réaction.

2.5 S_N1 ou S_N2 ?

Comme on a vu précédemment, les deux mécanismes possèdent des propriétés différentes et donc il convient de prévoir quelle sera le mécanisme majoritaire. Pour cela on applique le raisonnement suivant :

1. Si le carbone fonctionnel est tertiaire ou fortement stabilisé, ce sera majoritairement une S_N1 .
2. Si le carbone fonctionnel est primaire et non stabilisé, ce sera majoritairement une S_N2 .
3. Si le carbone fonctionnel est secondaire et non stabilisé :
 - En solvant protique, on favorise la S_N1 .
 - Un nucléophile fort favorise la S_N2 .
 - Un bon groupe partant favorise les deux réactions.
 - Un solvant polaire favorise les deux réactions.

Revenons sur ces derniers points :

- L'état de transition des deux mécanismes est polaire. Ainsi dans un solvant polaire vont s'établir des interactions ce qui résulte en une stabilisation énergétique de l'état de transition de chaque mécanisme. Il paraît vraisemblable que cette stabilisation ne soit pas la même mais cette discrimination est trop fine pour pouvoir se hasarder à une quelconque prédiction.
- Un solvant protique va établir des liaisons hydrogènes avec le nucléophile et le nucléofuge. On constate en effet que dans la majorité des cas, ces deux groupes proposent des sites accepteurs de liaison hydrogène. La présence de ces interactions stabilise les groupes concernés. En conséquence, le groupe partant sera un meilleur groupe partant et le nucléophile un moins bon nucléophile. Pourtant la différence se fait sur le fait que la S_N1 ne fait pas intervenir le nucléophile dans son ECD. Donc seule la S_N2 est défavorisée.

3 Un peu d'inattendu : les transpositions

Dans le cas de certains carbocations peut stables, la molécule peut se réarranger pour stabiliser davantage le carbocation. Cela conduit d'une part à la possibilité de la formation de ce dernier mais également à un changement dans la chaîne carbonée.

Une **transposition** est une réaction intramoléculaire dans laquelle un substituant se déplace d'une position à une autre.

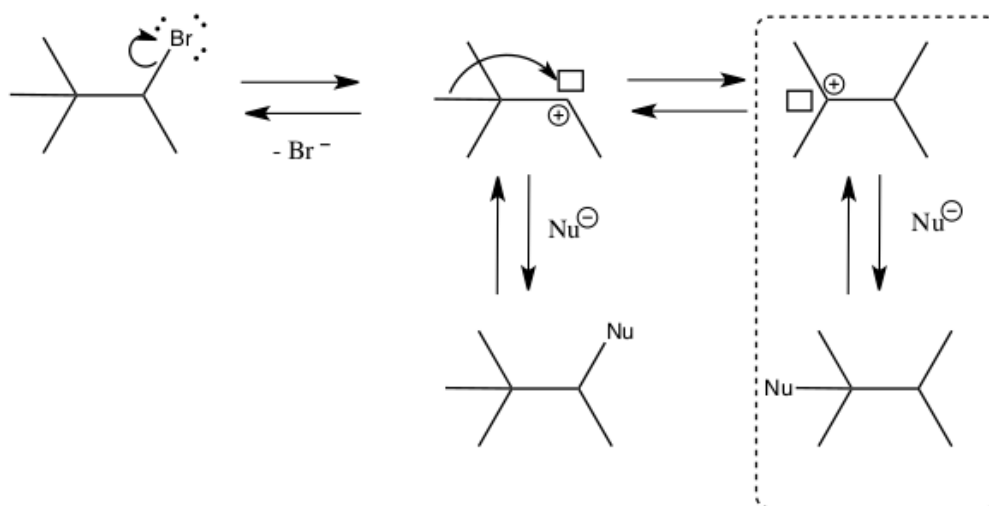


FIGURE 9 – Transposition associée à l'élimination d'un bromure

Quatrième partie

Les éliminations

1 Définition et mécanismes

1.1 Définition

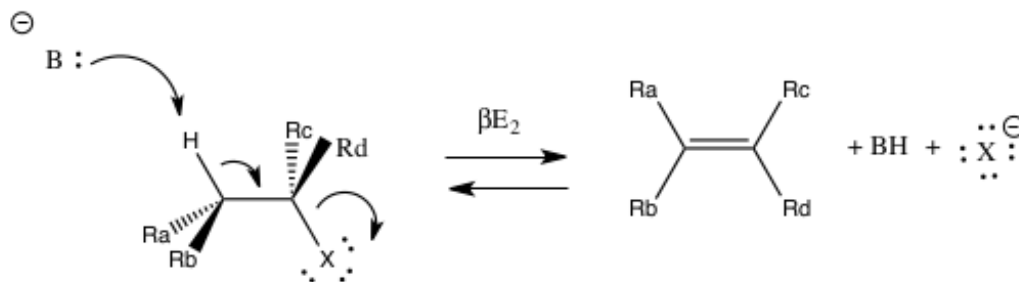
Dans une réaction d'élimination, le substrat élimine un groupe partant afin de former une insaturation :



On parle de β élimination dans le cas présenté ici, où le groupe partant et l'hydrogène sont portés sur deux carbones adjacents. D'un point de vue cinétique, on observe également des mécanismes monomoléculaire ou bimoléculaire. Ces indices laissent penser à l'existence de deux mécanismes au moins...

1.2 La β élimination E_2

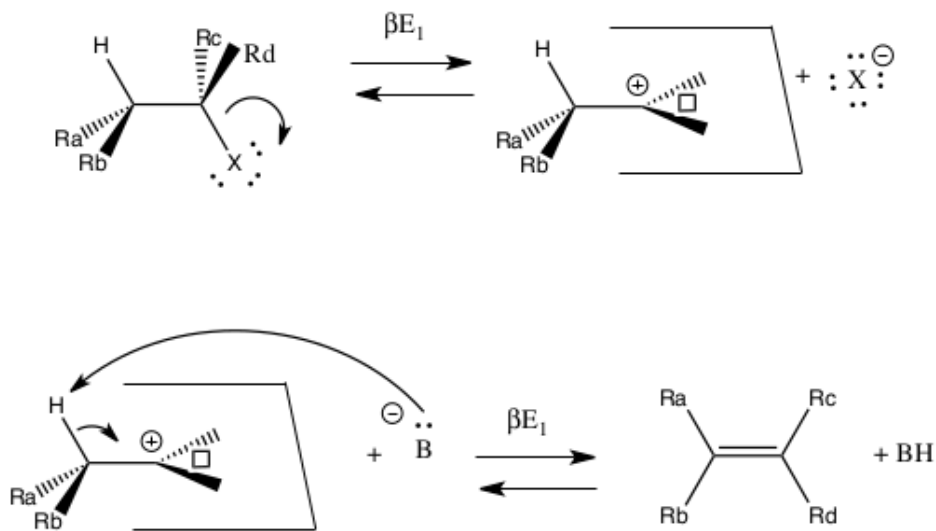
Il s'agit d'un mécanisme bimoléculaire constitué d'un seul acte élémentaire. Une base vient arracher le proton et le groupe partant part de manière simultanée. On notera que l'élimination requiert une position particulière de l'hydrogène et du groupe partant. Cette position est appelée **antipériplanaire**. Cela implique que la configuration de l'alcène est liée à la configuration des atomes de départ.

FIGURE 10 – Mécanisme d'une élimination E₂

Cette réaction est stéréosélective et stéréospécifique du fait de la conformation particulière adoptée par le substrats.

1.3 La β élimination E₁

Le mécanisme de l'E₁ est en deux étapes et passe également par la formation d'un carbocation. L'E₁ est également la formation du carbocation, comme pour la S_N2.

FIGURE 11 – Mécanisme d'une élimination E₁

1.4 Régiosélectivité

Lorsqu'il y a plusieurs hydrogène en β du groupe partant, on choisit le produit majoritaire selon la règle de Zaitsev :

La double liaison obtenue est la double liaison la plus stable.

Pour stabiliser une double liaison on choisira déjà de la conjuguer si possible et ensuite on augmente la substitution.

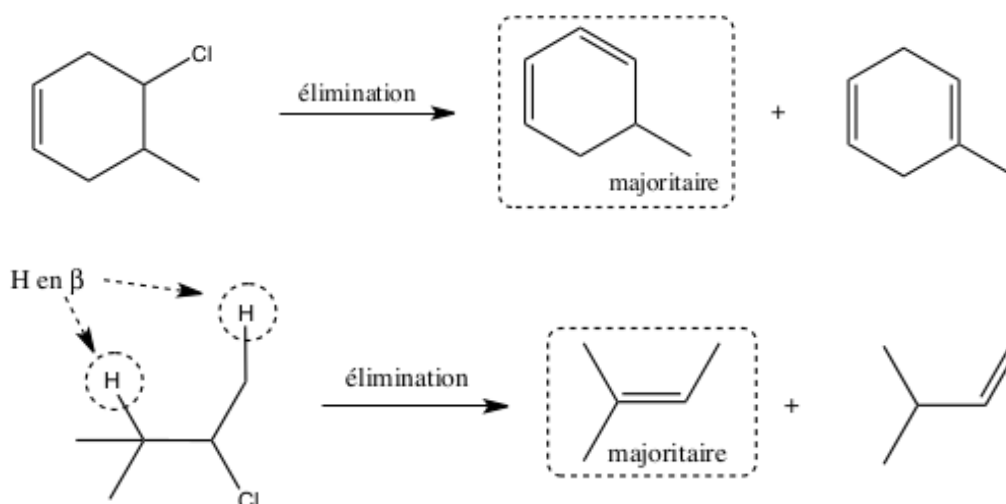


FIGURE 12 – Applications de la règle de Zaitsev

2 E₁ ou E₂ ?

De même que pour la substitution, il est bon de prévoir quel mécanisme est prépondérant. Le même type de raisonnement que précédemment nous conduit à conclure que :

- Plus la base est forte, plus la E₂ est favorisée.
- Un solvant protique favorise la E₁.

3 Déshydratation des alcools

Un des exemples d'élimination est la déshydratation des alcools :

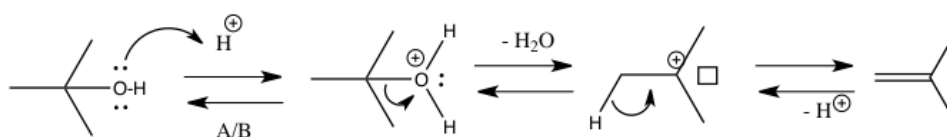


FIGURE 13 – Mécanisme de la déshydratation des alcools

Cette réaction se déroule dans un milieu acide (APTS). En effet, le milieu acide permet de protoner les alcools et ainsi de créer un meilleur groupe partant.

4 Substituer ou éliminer ?

Comme vu en introduction, il est fréquent que les nucléophiles aient des propriétés basiques, et les bases des propriétés nucléophiles. Ainsi, les réactions de substitutions nucléophiles et d'éliminations sont fréquemment en concurrence. Cependant, certains facteurs permettent d'orienter le système vers un des types de réaction. Ainsi, si on souhaite effectuer une réaction de substitution nucléophile, plutôt qu'une élimination, nous choisirons d'utiliser un bon nucléophile faiblement basique (les halogénures par exemple). Au contraire, si on souhaite procéder à une élimination, nous utiliserons une base très forte et peu nucléophile, par exemple une base forte encombrée comme le Diisopropylamidure de lithium (LDA) ou le tert-butanolate de potassium (tBuOK) seront alors employés. De plus, chauffer favorisera toujours l'élimination.