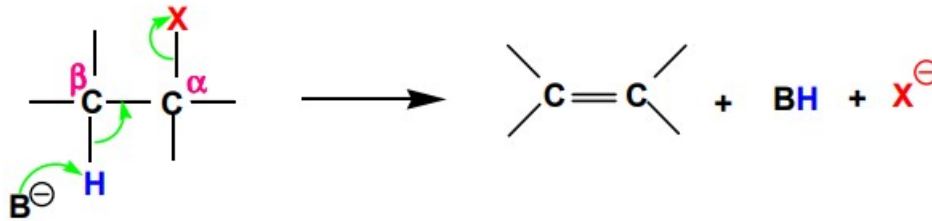


# Réactions d'élimination

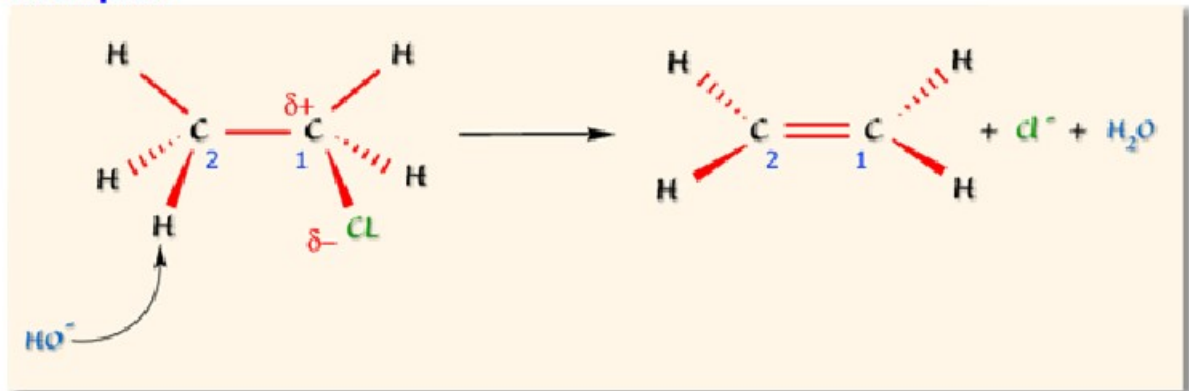
## 1. Introduction

En chimie organique, une **élimination** (ou  **$\beta$ -élimination**) est une réaction qui transforme un alcane substitué (halogénoalcane, alcool...) en alcène.

Le bilan d'une élimination sur un substrat saturé correspond au remplacement de deux liaisons  $\sigma$  par une liaison  $\pi$  :



### Exemple :

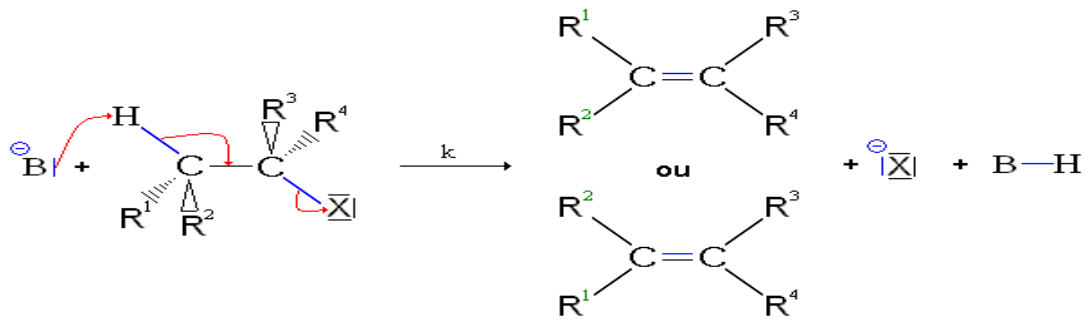


Les réactions d'éliminations sont favorisées par **une élévation de température** et **la présence de groupements basiques puissants** : la soude (Na<sup>+</sup>, HO<sup>⊖</sup>), la potasse (K<sup>+</sup>, HO<sup>⊖</sup>), les ions alcoolates (Na<sup>+</sup>, RO<sup>⊖</sup>), les ions amidures (Na<sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>⊖</sup>).

Comme pour la substitution nucléophile il existe une élimination unimoléculaire et une élimination bimoléculaire que l'on note respectivement E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub>.

## 2. Définition

Une réaction d'élimination ou de  $\beta$ -élimination est une réaction chimique qui convertit un alcane substitué par un halogène ou un groupe alcool en un alcène en présence d'une base et grâce au chauffage du mélange réactionnel. Ainsi, deux liaisons sigma sont remplacées par une liaison .

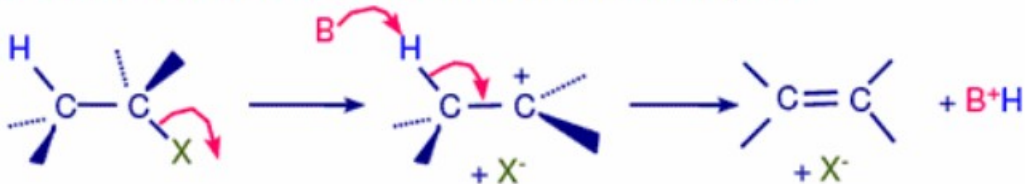


### 3. Comment reconnaître une réaction d'élimination ?

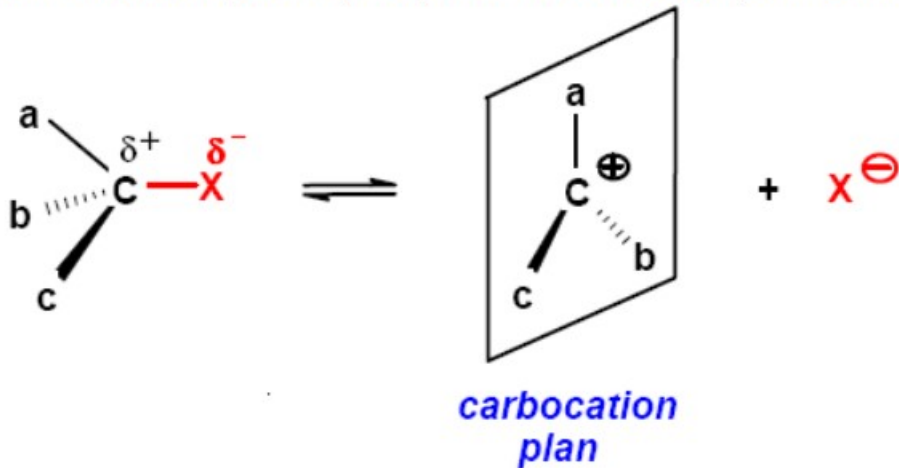
Au cours d'une réaction d'élimination, **deux atomes (ou groupements d'atomes) sont éliminés d'une molécule**. L'équation générale d'une réaction d'élimination s'écrit de la manière suivante. La molécule A — B est éliminée. Au cours d'une réaction d'élimination, une liaison multiple se forme.

### 4. Élimination unimoléculaire (E<sub>1</sub>)

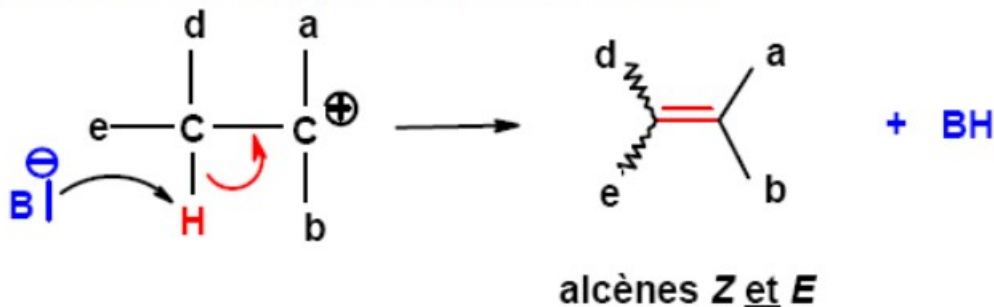
**1) Mécanisme de la réaction** : réaction en deux étapes :



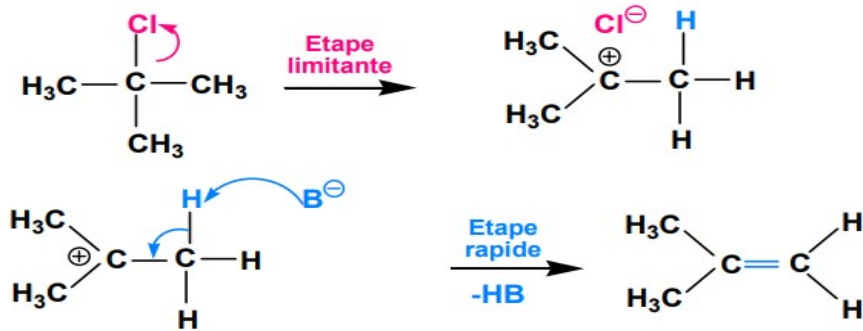
**1<sup>ère</sup> étape** (lente et limitante par sa vitesse) : la liaison C-X se rompt sous l'influence d'un solvant polaire protique et un carbocation plan se forme :



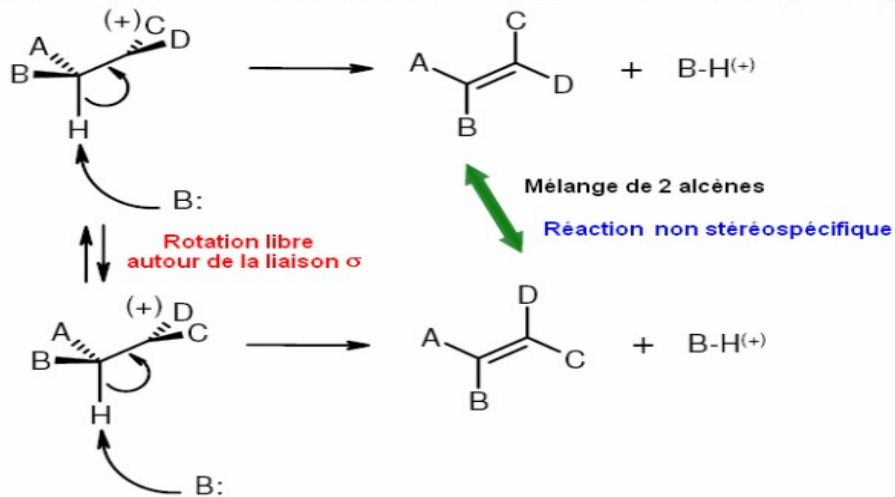
**2<sup>ème</sup> étape** (rapide) : la base arrache un proton porté par un carbone adjacent à la liaison C-X, pour conduire à un alcène :



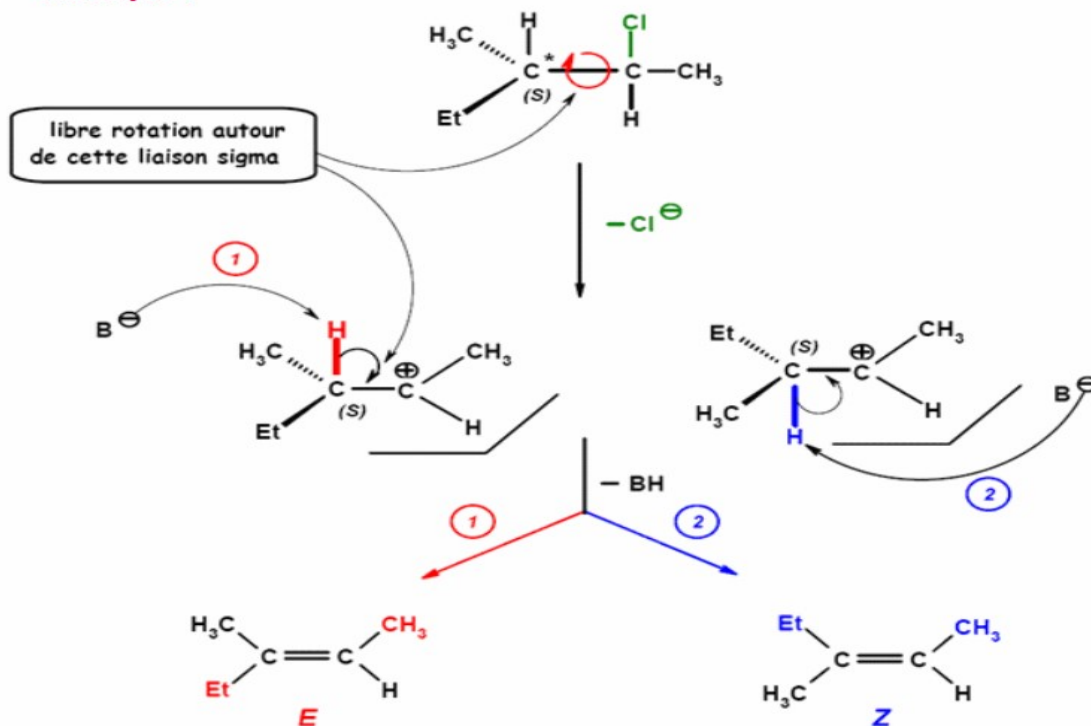
**Exemple :**



**2) Stéréochimie :** La réaction est une β-élimination : le H arraché est en β de l'atome de carbone portant l'halogène.  
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**.

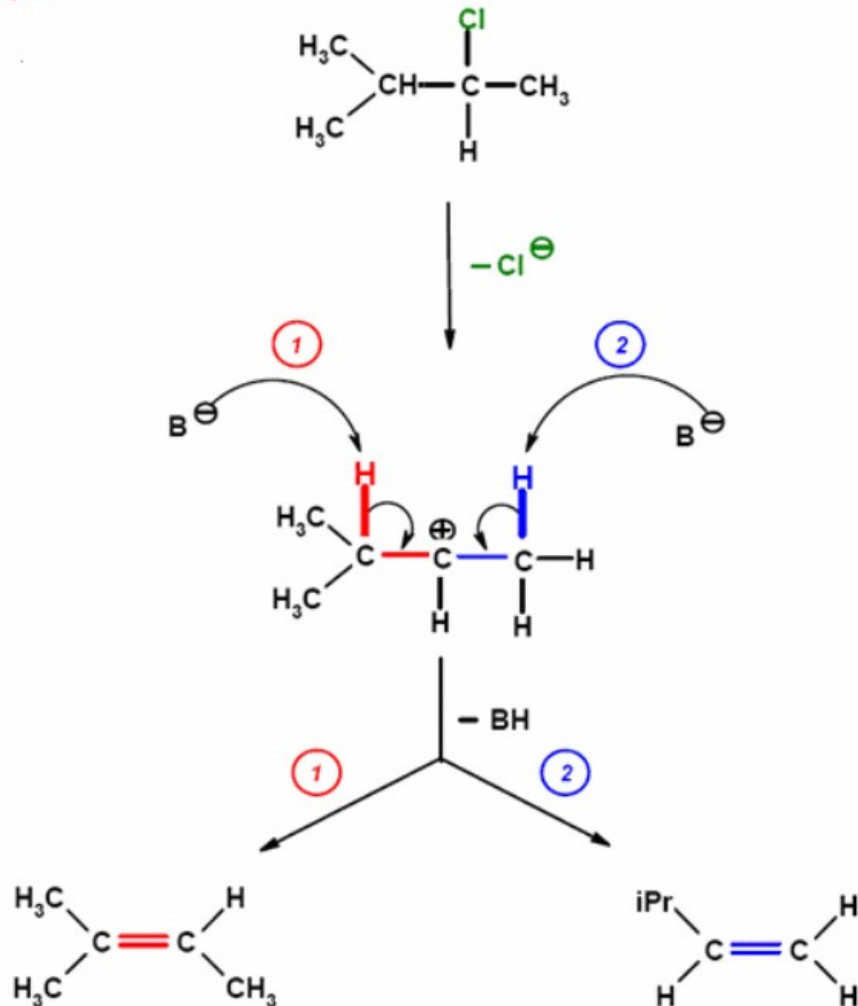


**Exemple :**



**Règle de Zaitsev:** 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**.

**Exemple :**



alcène le plus substitué

**3) Vitesse de réaction :** La réaction est dite d'ordre 1 ou unimoléculaire, car elle obéit à une loi de vitesse de premier ordre :

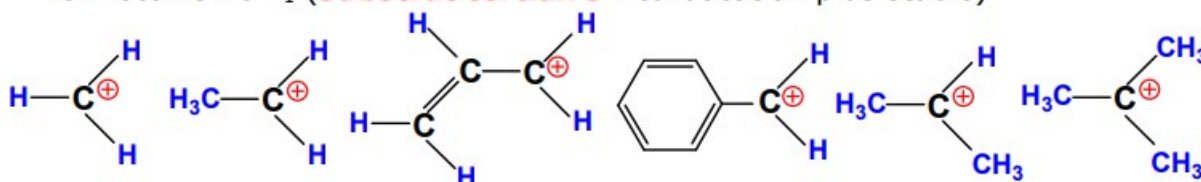
$$v = k [R-X]$$

La vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du substrat et indépendante de la concentration de la base.

#### 4) Facteurs influençant le mécanisme E<sub>1</sub> :

La 1<sup>ère</sup> étape du mécanisme E<sub>1</sub> fait intervenir un carbocation, comme dans le mécanisme SN<sub>1</sub>. Seule l'étape rapide va différencier les deux mécanismes : on a donc compétition entre la SN<sub>1</sub> et la E<sub>1</sub>.

- 1. Classe du substrat** : la présence de groupes volumineux sur le carbone lié à l'halogène accélère l'élimination de ce dernier : des groupements alkyles encombrants et **électro-donneurs** favorisent le mécanisme E<sub>1</sub> (**substrat tertiaire** : carbocation plus stable).



Méthyl < Primaire < Allylique ~ Benzylique ~ Secondaire < Tertiaire

**Remarque** : les groupements alkyles sont inductifs donneurs. Un cycle aromatique ou une double liaison sont mésomères donneurs.

- 2. Le nucléofuge** (groupe partant) : Plus la liaison C-X est polarisable (et plus longue) et plus sa rupture est facile. La longueur de liaison croît quand le volume de X augmente :



Meilleurs groupements partants ← Mauvais groupements partants

- 3. 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<sup>ère</sup> étape du mécanisme (NH<sub>3</sub>, R-NH<sub>2</sub>, R-OH...).

- ✓ **Pour un même atome nucléophile, basicité et nucléophilie varient dans le même sens.**

Pour des dérivés oxygénés ou carbonés, la basicité et la nucléophilie diminuent quand l'atome porte des groupements attracteurs (-I ou -M).



- ✓ **Dans une même colonne, la nucléophilie augmente lorsqu'on se déplace vers le bas, alors que la basicité diminue.**

- 4. Le solvant** : Un solvant polaire protique augmente la vitesse du mécanisme E<sub>1</sub>, en formant des liaisons hydrogène avec le nucléofuge. Celles-ci vont polariser davantage la liaison C-X et faciliter sa rupture, ce qui favorise la formation du carbocation.