

Chapitre XIV : *Halogénures d'alkyle ou halogénoalcane*

Plan :

V- REACTIONS D'ELIMINATION E1 ET E2.....	2
1- Compétition élimination/substitution nucléophile.....	2
<i>a- Influence de la température.....</i>	<i>2</i>
<i>b- Basicité/Nucléophilie.....</i>	<i>3</i>
<i>c- Classe de l'halogénoalcane.....</i>	<i>4</i>
2- Régiosélectivité : Loi expérimentale de Zaitsev.....	4
3- Diastéréosélectivité.....	5
<i>a- Elimination unimoléculaire de type E1.....</i>	<i>6</i>
<i>b- Elimination bimoléculaire de type E2.....</i>	<i>6</i>
4- Rôle du solvant.....	7
5- Mécanismes limites de type E1 et E2.....	7
<i>a- mécanisme E1 : réaction diastéréosélective.....</i>	<i>7</i>
<i>b- Mécanisme E2 : réaction diastéropécifique.....</i>	<i>8</i>

Chapitre XIV :

Halogénures d'alkyle ou halogénoalcane

Les réactions de *substitution nucléophile* sur les halogénoalcane ou halogénures d'alkyle, notés R-X avec X = Cl, Br ou I, sont en compétition avec les *réactions d'élimination*, et plus particulièrement de β -élimination ou d'élimination-1,2 conduisant à la formation d'*alcènes*. En effet, un *nucléophile* a un caractère *basique* notamment lorsque ce nucléophile est *anionique* et *fortement encombré*.

Un certain nombre de paramètres permettent de privilégier la réaction d'élimination au détriment de la substitution nucléophile :

- La *température* élevée ;
- L'*encombrement stérique* ainsi que la charge de la *base* ;

V- Réactions d'élimination E1 et E2

1- Compétition élimination/substitution nucléophile

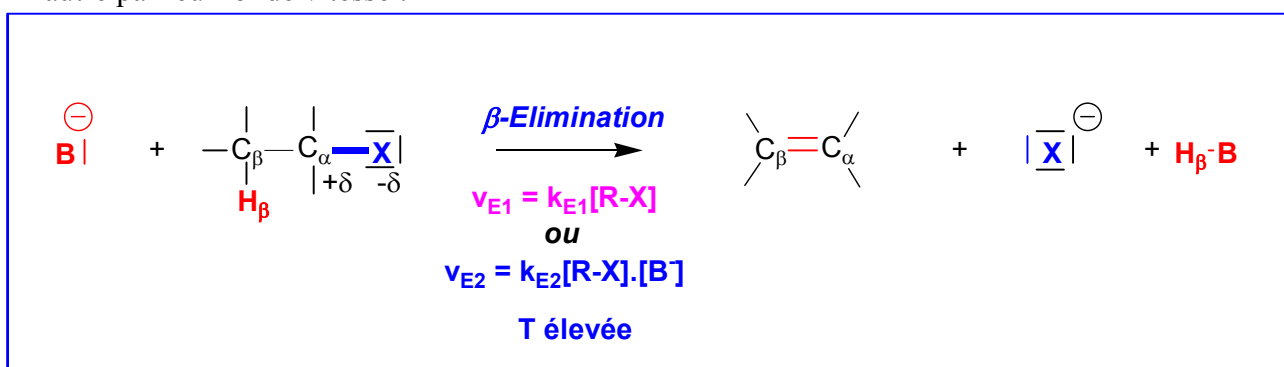
a- Influence de la température

Un halogénure d'alkyle R-X (X=Cl, Br ou I), traité *à chaud* par une *base* notée B⁻, chargée négativement et fortement *encombrée* (donc *peu nucléophile*), conduit *préférentiellement* à la formation d'un *alcène* selon une *réaction d'élimination* dite de *β -élimination* ou d'*élimination-1,2*.

Il y a *élimination* formellement d'une molécule d'acide hydrohalogéné H _{β} X avec H _{β} , proton porté par le carbone en β de celui portant l'halogène, dit carbone α , et formation :

- d'un *alcène* (produit organique à double liaison C=C) ;
- de l'acide conjugué de la base, noté BH _{β} ,
- ainsi que d'un anion halogénure X⁻.

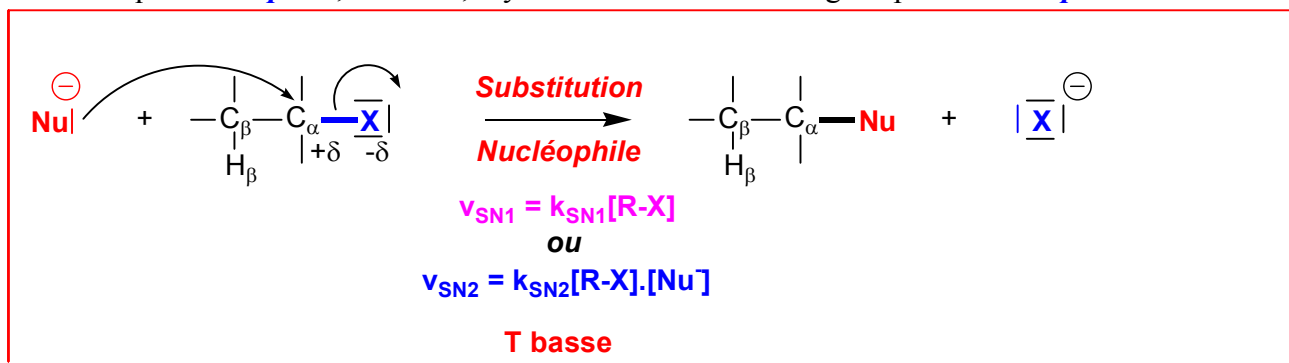
On parle alors de *β -élimination* ou d'*élimination 1,2*. On étudie par la suite de type de réaction d'élimination, *E1 élimination unimoléculaire* et *E2 élimination bimoléculaire* se distinguant entre autre par leur loi de vitesse :



Réaction de β -élimination sur un halogénoalcane

On rappelle que cette réaction de *β -élimination* est en *compétition* avec une réaction de *substitution nucléophile*, puisque la *base* B⁻, présente également un caractère *nucléophile*.

En tant que **nucléophile**, noté Nu^- , il y a **substitution** de l'halogène par le **nucléophile** Nu^- :



Compétition Substitution nucléophile/ β -élimination

La réaction de **β -élimination** se produit préférentiellement à **haute température**. Il s'agit d'un exemple de **contrôle thermodynamique** :

*il y a formation de l'alcène,
produit thermodynamiquement plus stable
qu'un produit de substitution nucléophile.*

Au contraire, la réaction de **substitution nucléophile** se produit préférentiellement à **basse température**. Il s'agit d'un exemple de **contrôle cinétique** :

*le produit de substitution nucléophile se forme le plus rapidement,
et plus rapidement qu'un produit d'élimination.*

Il y a donc possibilité d'avoir un **contrôle cinétique/thermodynamique**, conduisant selon la température au produit de réaction dit **cinétique/thermodynamique**.

b- Basicité/Nucléophilie

Une **base** est d'autant plus **basique** que :

- l'espèce chimique porte une charge négative est grande en valeur absolue : ainsi l'anion hydroxyde HO^- est plus basique que l'eau, l'anion éthanolate $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ plus basique que l'éthanol.

Une **base** est d'autant plus **basique** qu'elle est :

- **fortement encombrée** à l'inverse d'un « bon » nucléophile : l'anion *tert*-butanolate, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ (base conjuguée du *tert*-butanol ou 2-méthylpropan-2-ol $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$) est un composé très basique et peu nucléophile en raison de l'encombrement stérique.

De même, le **LDA** (en anglais) ou DiisopropylAmidure de Lithium (DAL en français), $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{N}^-, \text{Li}^+$ est très basique et peu nucléophile en raison de son fort encombrement stérique.

Une **base** est d'autant plus basique qu'elle est :

- **peu polarisable** à l'inverse d'un « bon » nucléophile. La basicité d'une espèce chimique est en effet également liée à la **polarisabilité** de l'atome portant la charge négative. Plus cet atome est très **peu polarisable**, plus l'espèce est **basique**.

La théorie HSAB hors programme (Hard Soft Acid and Basis) donne une explication. On peut expliquer simplement, les doublets non-liants de cet atome se déforment peu et n'ont pas ainsi la possibilité d'aller engager une liaison avec un carbone tétravalent et donc fortement encombré. Ils arrachent préférentiellement un proton acide, plus facile d'accès.