

ELIMINATIONS

Favorisé par la chaleur
Avec des bases

E1

Conduit à l'alcène le plus stable :

- **Le plus substitué** (Zaitsev)
- **Alcène E**

Etape 2 : Attaque de la base qui va capturer un proton

- Le proton et l'orbitale p vacante du C+ doivent être **coplanaire**
- **Stéréosélectif** (critère cinétique)
- **Régiosélectif** (critère thermodynamique)
- **NON- stéréospécifique**

E2

- Formation d'1 seul alcène = **stéréospécifique**
- Le proton et l'halogène doivent être en **antipériplanaire**
- Elimination en **ANTI**
- **Régiosélective**
- Contrôle **cinétique**

TYPE 1

Favorisée par :

- Bon Fu
- Substrat **tertiaire** (ou C+ stabilisé par mésomérie par ex)
- Base/Nu- moyen(ne) à forte
- Solvant **protique** (ionisant) ex : H_2O , $MeOH$...

Implication

- 2 étapes
- Etape 1** : Départ du Fu et formation du C+ plan → cinétiquement déterminante
- Intermédiaire réactionnel plan

Cinétique d'ordre 1 : la vitesse ne dépend que du dérivé halogéné

TYPE 2

Favorisée par :

- Nu-/ base Fort(e)
- Fu moyen
- Substrat primaire
- Solvant polaire aprotique (DMSO, DMF...)

Implications

- Réaction en 1 étape

Cinétique d'ordre 2 : la vitesse de la réaction dépend du dérivé halogéné ET de la base/ du Nu-

SUBSTITUTIONS NUCLEOPHIQUES

Avec des Nu-

SN1

Mélange racémique

Etape 2 : Attaque nucléophile
2 faces d'attaques équivalentes

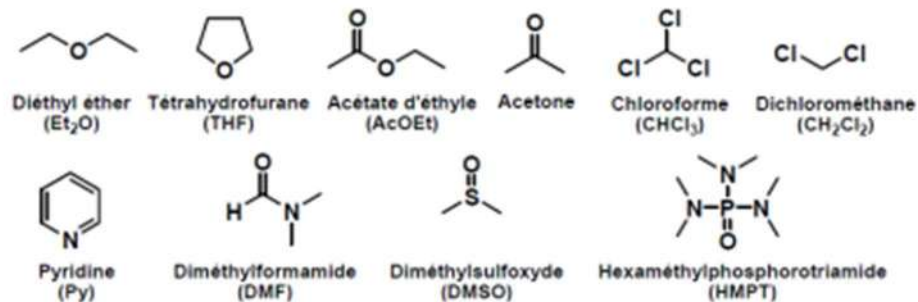
SN2

- impossible avec substrat tertiaire
- **Etat de transition pentavalent**
- **Inversion de Walden**
- Parfois inversion de configuration absolue

Petits rappels qui ne font pas de mal :

- 1- **Solvants polaires protiques** qui sont donneurs de liaisons H :
H₂O, MeOH, EtOH, CH₃COOH

- ## 2- Solvants polaires aprotiques qui sont accepteurs de liaisons H



Nucléophilie **Nucléofugacité**

Augmentent en descendant dans la classification

Fort	HS ⁻	I ⁻ HSO ₄ ⁻ Br ⁻ H ₂ PO ₄ ⁻ Cl ⁻ H ₂ O F ⁻	bon	LDA = Bu ⁻ Li ⁺ NH ₂ ⁻ Na ⁺ (iPr) ₂ N ⁻ Li ⁺ Na ⁺ H tBuO ⁻ K ⁺	50 38 35 35 18	
	I ⁻					
	NC ⁻					
	CH ₃ O ⁻					
	Br ⁻					
	N ₃ ⁻					
	NH ₃					
	CH ₃ SCH ₃					
	Cl ⁻					
	CH ₃ CO ₂ ⁻					
Moyen	F ⁻	moyen		EtO ⁻ Na ⁺ MeO ⁻ Na ⁺ HO ⁻	17 16 15,7	Basicité
	CH ₃ CO ₂ ⁻					
	NO ₃ ⁻					
	CH ₃ OH					

	CH ₃ CO ₂ ⁻ NC CH ₃ O ⁻ HO ⁻ H ₂ N ⁻ H ⁺	mauvais	CO ₃ ²⁻ R-NH ₂ Pyridine (Py) CH ₃ CO ₂ ⁻	11 10-11 6 4,5