

LO n°18 : Réactions d'élimination en chimie organique. (L).

Prérequis :

- SN
- Contrôle thermo/cinétique
- Régiosélectivité :stéréosélectivité

Bibliographie :

- ICO
- Clayden
- Brückner
- Carey T1
- Vollhardt

Introduction : Présentation des éliminations *Brückner p 117* Élimination β traitée, ce sont les plus courantes. Comme pour la substitution nucléophile, il y a plusieurs mécanismes limites pour la même réaction.

I Les différents mécanismes limites

1 Mécanisme E_1

Bilan, loi de vitesse. *Clayden p 484* Mécanisme, profil énergétique. *Brückner p 137* Problème des réarrangements.

○ Comme pour les S_N , on peut aussi avoir un mécanisme bimoléculaire.

2 Mécanisme E_2

Bilan, loi de vitesse. Effet isotopique *Clayden p 1100, Carey p 219* Mécanisme, profil énergétique. Orbitales *Brückner p 132* Élimination anti *Brückner p 133*

○ On peut aussi rompre la liaison CH avant de rompre la CX

3 Mécanisme E_{1CB}

Bilan, loi de vitesse. Mécanisme, profil énergétique. *Brückner p 143* Exemple de la déprotection de Fmoc *Clayden p 497*

○ Le mécanisme influe sur la sélectivité.

II Sélectivité

1 Régiosélectivité

- E_1 : règle de Zaitsev : *Brückner p 139* Ici, contrôle thermo comme contrôle cinétique.

- E_2 : Hoffmann Cyclohexane *Brückner p 133, Clayden p 493*

- E_{1CB} : *Clayden p 499* formation du E

2 Stéréosélectivité

- E_1 : règle de Zaitsev : *Brückner p 139* Ici, contrôle thermo comme contrôle cinétique.

- E_2 : Hoffmann Cyclohexane *Brückner p 131, Clayden p 493*

- E_{1CB} : *Clayden p 499* formation du E

○ La vérité est ailleurs : entre tout ces mécanismes.

III Orientation de l'élimination

1 Théorie de l'état de transition variable

Carey p 369 Schéma, présentation.

○ Les substituants vont changer le type de mécanisme privilégié

2 Influence du substituant

influence d'un groupement électrodonneur, électroattracteur. Reprendre les exemples précédents, *Clayden p 483,496*

○ On peut aussi rompre la liaison CH avant de rompre la CX

3 Influence de la base

Brückner p 130, ICO p 362 Force et encombrement de la base.

○ Le nucléofuge joue aussi un rôle important

4 Influence du nucléofuge

Carey p 377, ICO p 363

Conclusion : *Brückner p 149* Autres mécanismes, autres types d'éliminations.