

# *Seconde partie*

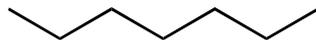
# RÉACTIVITÉ

# Introduction générale

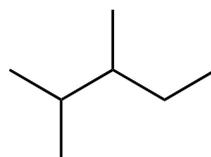
# SQUELETTE ET FONCTIONS

De manière générale, molécule organique = squelette hydrogénocarboné + fonctions

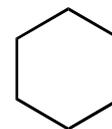
Exemples de squelettes :



Squelette linéaire



Squelette ramifié

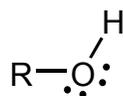


Squelette cyclique

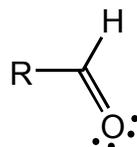
Le **squelette** hydrogénocarboné est souvent symboliquement représenté par R.

**Fonction** = dénominateur commun de réactivité. Cette notion identifie tout autant un champ de réactivité qu'une structure.

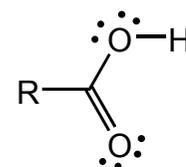
Exemples de fonction :



Alcool



Aldéhyde

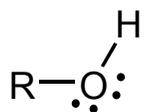


Acide  
carboxylique

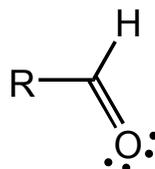
# FONCTION ET RÉACTIVITÉ

En première approximation, deux fonctions suffisamment distantes se comportent indépendamment.

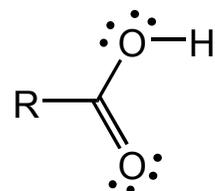
Lorsqu'elles sont voisines, elles interagissent assez pour qu'il soit nécessaire de considérer une nouvelle fonction: un acide carboxylique se comporte différemment de la somme d'un alcool et d'un aldéhyde.



Alcool



Aldéhyde



Acide  
carboxylique

Les champs de réactivité peuvent être considérés plus ou moins localement.

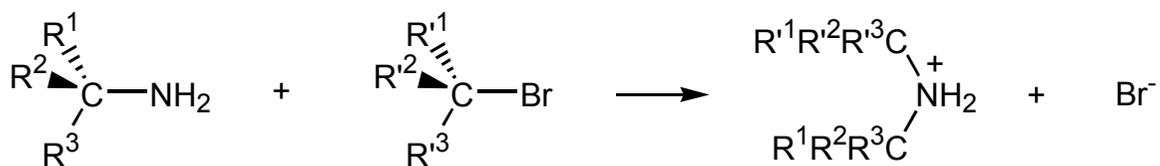
Ils donnent lieu à des supercatégories (fonctions monovalentes, divalentes et trivalentes par exemple), subdivisées en fonctions (alcools, amines, dérivés halogénés parmi les fonctions monovalentes par exemple) au sein desquelles on distingue des classes (alcools primaire, secondaire et tertiaire par exemple).

# CONVENTIONS DE REPRÉSENTATION - FLÈCHE SIMPLE

La **flèche simple** : associée à la transformation chimique, elle signifie que les espèces chimiques écrites **à gauche** dans l'équation (**réactifs**), fournissent essentiellement les espèces chimiques écrites **à droite (produits)** dans les conditions opératoires typiques de la chimie organique (concentration, température,...).

Le message correspondant contient de multiples informations (bilan de réaction, données thermodynamiques,...) et doit être appris **par cœur** (expression des lois fondamentales de la physique, il ne s'invente pas...).

Exemple :



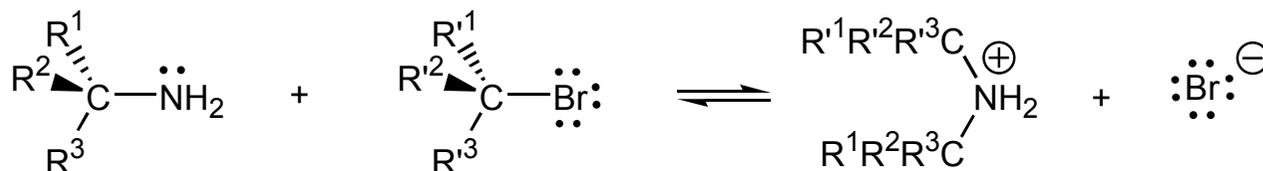
signifie qu'un mélange contenant initialement une amine primaire et un dérivé bromé fournit essentiellement dans l'état final le bromure d'ammonium apparaissant à droite dans l'écriture de la réaction chimique.

# DOUBLE FLÈCHE

**La double flèche** : elle est employée pour écrire le **mécanisme** d'une transformation chimique, c'est-à-dire l'histoire de la réorganisation des liaisons chimiques aboutissant à l'évolution de la composition du système.

Elaborés à partir des observations expérimentales, les mécanismes constituent des modèles de la transformation chimique rendant compte tout aussi bien, de la nature des espèces chimiques présentes, même en faible quantité, d'aspects stéréochimiques, que de la cinétique d'évolution du système.

Exemple :



signifie que la formation du bromure d'ammonium à droite de l'équation se fait en une seule étape résultant d'un choc réactif entre une molécule d'amine primaire et une molécule de dérivé bromé.

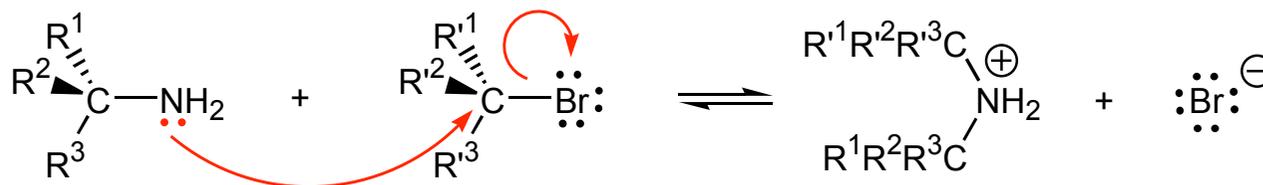
Dans la suite du cours, les charges réelles portées par les atomes apparaissant dans les mécanismes seront entourées afin d'être plus facilement identifiables.

De même toutes les liaisons impliquées par des réorganisations seront explicitées dans l'écriture d'un mécanisme.

# FLÈCHE SIMPLE COURBE

**Les flèches simples courbes** : elles sont utilisées conventionnellement pour préciser le **sens de l'attaque** d'un réactif sur un autre.

Exemple : substitution nucléophile d'une amine primaire sur un dérivé bromé.



Les deux flèches courbes signifient respectivement que « le doublet non liant porté par l'atome d'azote » attaque » l'atome de carbone porteur de l'atome de brome », et « cette attaque provoque la rupture de la liaison C-Br avec basculement des deux électrons de liaison sur l'atome de brome ».

Rappelons enfin ici le symbole utilisé pour représenter des formes structures limites ( $\rightleftharpoons$ ) dont on a dit qu'il ne devait pas être confondu avec une écriture de réaction chimique.

# SUR LA PISTE DES MÉCANISMES

S'il est indispensable d'apprendre par cœur les bilans des transformations chimiques tels qu'ils sont traduits à l'aide de la flèche simple, il est possible de raisonner lors de l'écriture des mécanismes.

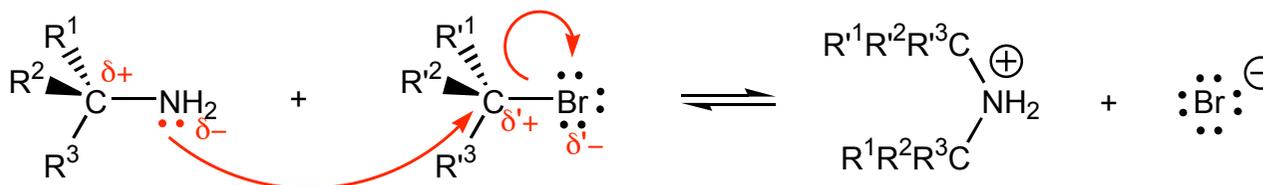
Les règles sont simples et en nombre limité :

- à de rares exceptions (carbocations), les espèces chimiques apparaissant dans les mécanismes doivent satisfaire à la **règle de l'octet**. La réalisation des réactions chimiques passe en effet par les voies de moindre énergie d'activation,
- de manière générale, les sites riches en électrons (doublet non liants, liaisons multiples) forment des liaisons avec les sites pauvres en électrons (atomes liés à des atomes électronégatifs par exemple).

Une bonne méthode d'écriture des mécanismes consiste donc à tenir compte de l'électronégativité des atomes pour faire apparaître la polarisation des liaisons intervenant lors d'une transformation chimique.

Dans la suite du cours, on représentera la polarisation du réactif « attaquant », donneur par convention de deux électrons, par  $\delta^+$ ,  $\delta^-$ , et celle du réactif « attaqué », par convention accepteur de deux électrons, par  $\delta'^+$ ,  $\delta'^-$ .

Exemple :

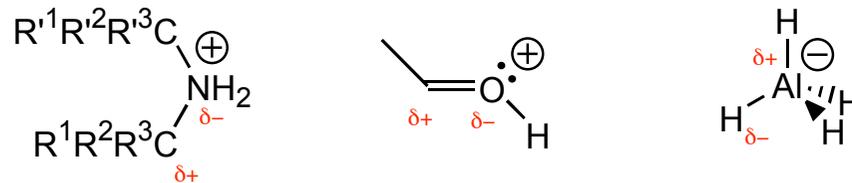


## SUR LA PISTE DES MÉCANISMES (Suite)

- les charges partielles résultant de la polarisation des liaisons ne sont pas nécessairement reliées aux charges réelles portées par les atomes.

La protonation de doublets non liants s'accompagne même d'une augmentation de l'électronégativité de l'atome protoné.

Exemples :



- il est souvent possible de mettre en œuvre des raisonnements analogiques en chimie organique.

Les mécanismes de réaction, en nombre déjà réduit, ne subissent que des changements progressifs lors d'un changement de structure des réactifs ; au sein d'un mécanisme à plusieurs étapes, des « modules » se conservent ainsi. Par exemple, les alcools et les amines ne diffèrent que faiblement par l'électronégativité des atomes O et N. Il est donc à prévoir que leur réactivité ainsi que les mécanismes correspondants soient similaires. Exemple : réactivité comparée des alcools et des amines vis-à-vis des dérivés carbonylés.

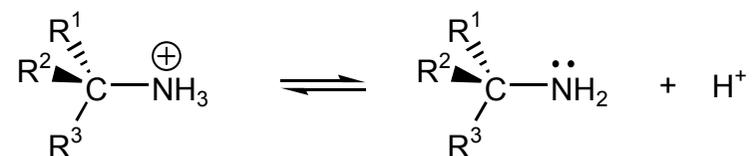
## SUR LA PISTE DES MÉCANISMES (Suite)

- rappelons enfin que toutes les étapes d'un mécanisme doivent être équilibrées...

Remarque : On ne fait généralement intervenir dans l'écriture des bilans et des mécanismes que les seules espèces chimiques directement impliquées par la réorganisation des atomes.

C'est ainsi qu'on ne fait pas toujours apparaître les contre-ions « spectateurs » lors de l'intervention d'espèces chargées.

Exemple :



L'écriture de la réaction précédente implique l'existence d'un anion qui préserve l'électroneutralité du système (Cl<sup>-</sup> par exemple). Comme l'anion n'est cependant pas directement impliqué, on décide par convention de ne pas le faire apparaître explicitement dans l'écriture de la réaction.

# INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS

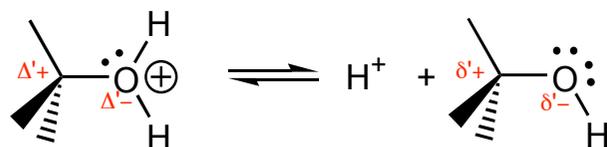
Les mécanismes font souvent intervenir des états de haute énergie représentant soit des maxima locaux (**états de transition**), soit des minima locaux (**intermédiaires**)

Dans le cadre de ce cours les intermédiaires les plus fréquemment rencontrés seront :

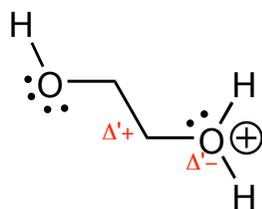
- des bases faibles protonées (ions hydroxonium),
- des carbocations,
- et des acides faibles déprotonés (alcoolates, carbanions).

*Quelques considérations :*

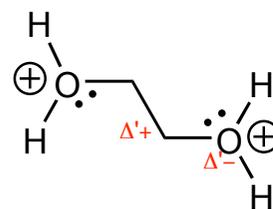
L'intermédiaire réactionnel peut être peu présent mais il est très réactif.



L'énergie élevée des intermédiaires réactionnels interdit la formation simultanée de deux sites de haute énergie dans une même molécule.



OUI

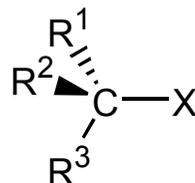


NON

# LES FONCTIONS MONOVALENTES

# LES FONCTIONS MONOVALENTES - DÉFINITIONS

Il s'agit d'une superfamille d'espèces chimiques du type suivant :

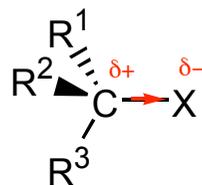


X désigne un atome ou un groupe d'atomes dans lequel un atome électronégatif est directement lié à l'atome de carbone tétraédrique figuré.

Dans la pratique, X = Hal (Cl, Br, I) (dérivés halogénés), OH (alcools) ou NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> (amines).

Cette structure générique est à l'origine de comportements liés :

- à la polarisation de la liaison C-X :



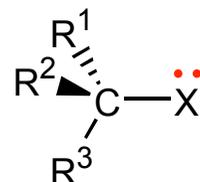
Cette propriété confère aux fonctions monovalentes un caractère **électrophile**, c'est-à-dire accepteur de deux électrons lors de la réalisation d'un choc réactif.

L'atome de carbone peut subir l'attaque d'un atome portant un doublet non liant, ce qui provoque la rupture de la liaison C-X.

Le donneur de deux électrons est appelé **nucléophile** et est par la suite noté Y<sup>-</sup>.

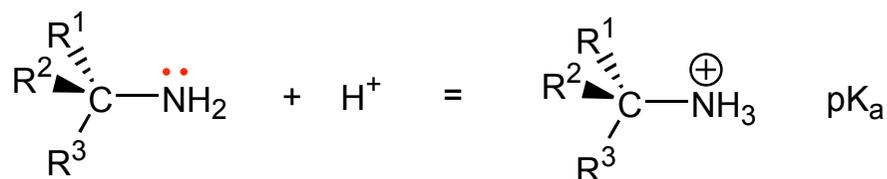
# LES FONCTIONS MONOVALENTES - DÉFINITIONS (Suite)

- à l'existence d'au moins un doublet non liant sur l'atome appartenant au groupe X qui est directement lié à l'atome de carbone tétraédrique.



Cette caractéristique détermine à la fois les **caractères nucléophile et basique** des **fonctions monovalentes**. Ces deux caractères font intervenir la mise en commun du doublet non liant avec un site électrophile, avec formation ultérieure d'une liaison.

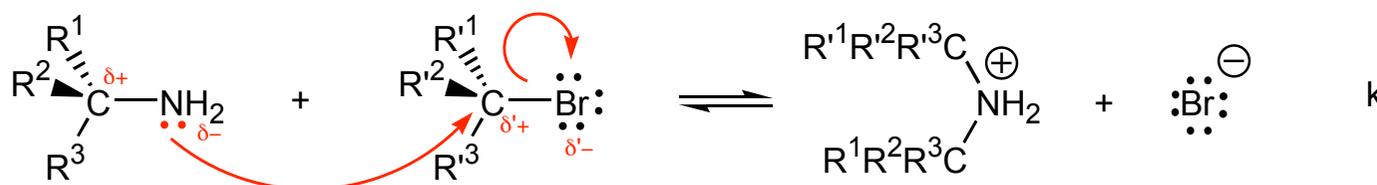
La **basicité** s'intéresse aux propriétés d'équilibre associées à la création/rupture d'une liaison entre le doublet non liant et un proton. Exemple : formation d'un ion ammonium :



# LES FONCTIONS MONOVALENTES - DÉFINITIONS (Suite)

La **nucléophilie** fait référence aux propriétés cinétiques faisant intervenir à la fois la formation et la disparition d'une liaison.

Exemple : Alkylation des amines.



- à l'existence éventuelle d'un atome d'hydrogène lié à l'atome électronégatif du groupe X (cas des alcools et des amines), ce qui détermine des propriétés acides.

Exemple : acidité des alcools.



# Les dérivés halogénés

# DÉFINITIONS

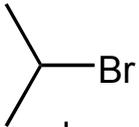
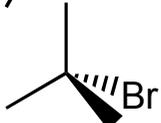
Les **dérivés halogénés** sont des espèces chimiques d'origine essentiellement synthétique dont un atome de carbone tétragonal porte un atome d'halogène.

Ils sont souvent notés **RX** où X désigne un atome d'halogène.

Les dérivés fluorés (X = F) possèdent une réactivité marginale.

Dans la pratique, on ne considère dans cette catégorie que les dérivés chlorés, bromés et iodés (X = Cl, Br et I).

**Classes de dérivés halogénés.** Les dérivés halogénés sont regroupés selon le nombre d'atomes de carbone liés à l'atome de carbone tétragonal qui porte l'atome d'halogène X.

	Exemple	Catégorie
Liaison avec <i>un</i> atome de carbone	$\text{Et}-\text{Br}$	Dérivé halogéné primaire (I)
Liaison avec <i>deux</i> atomes de carbone		Dérivé halogéné secondaire (II)
Liaison avec <i>trois</i> atomes de carbone		Dérivé halogéné tertiaire (III)

# CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES

Les premiers termes (faible nombre d'atomes de carbone) sont gazeux à température et pression ambiantes. Ils deviennent par la suite liquides ou solides.

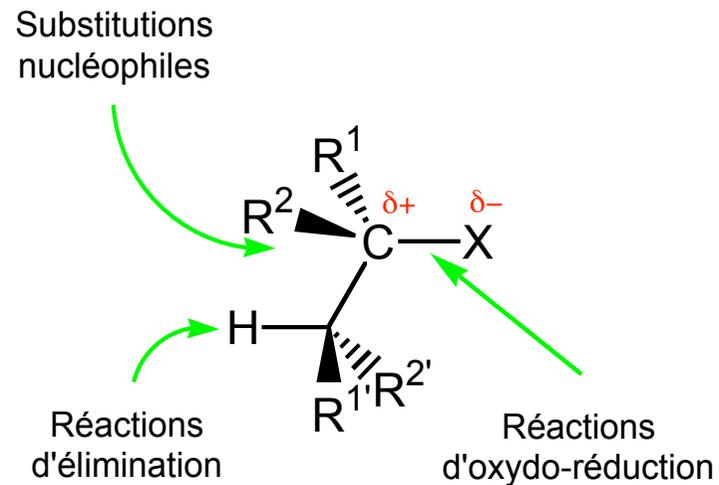
Les dérivés halogénés sont non miscibles à l'eau.

Les dérivés halogénés sont d'excellents solvants organiques.

# PRÉSENTATION GÉNÉRALE DE LA RÉACTIVITÉ DES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS

Dans le champ de réactions propres aux fonctions monovalentes, les **dérivés halogénés** ne manifestent que celles qui font intervenir leur caractère **électrophile**, lié à la polarisation de la liaison C-X.

Ils présentent aussi des **réactions d'oxydo-réduction** telles que la formation de **dérivés organométalliques**.

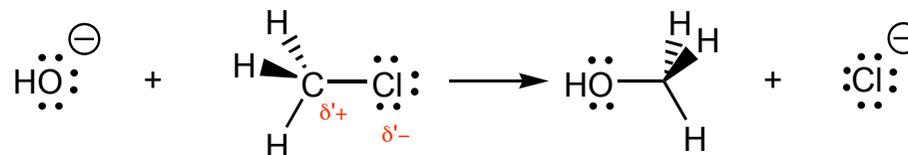


# LES SUBSTITUTIONS NUCLÉOPHILES

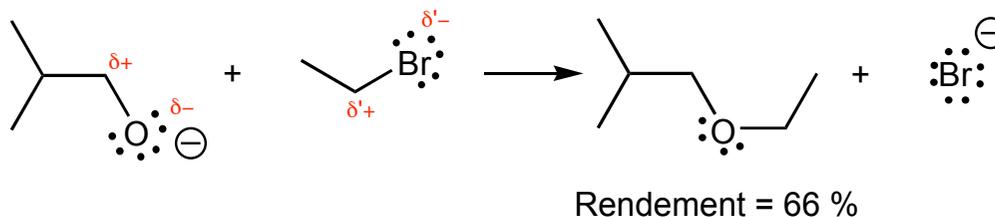
## Une première illustration des propriétés électrophiles des dérivés halogénés

Exemples :

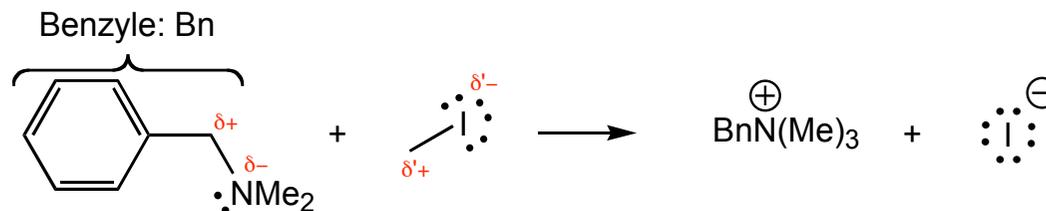
Nucléophile : ion hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) ou eau ; produit : alcool.



Nucléophile : alcoolate ( $\text{RO}^-$ ) ; produit : éther-oxyde.

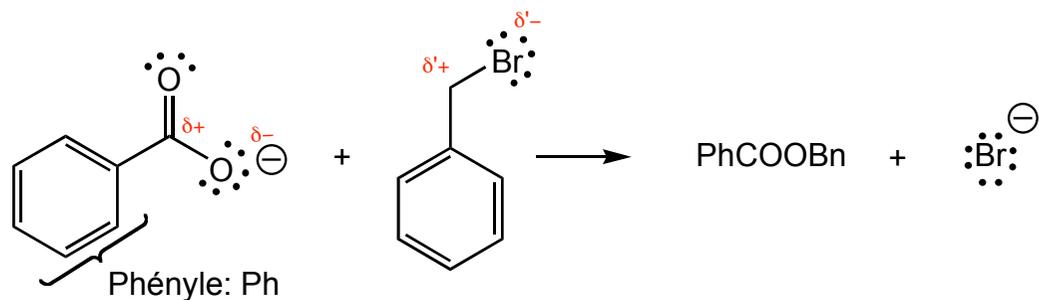


Nucléophile : amine ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}$ ) ; produit : sel d'ammonium.

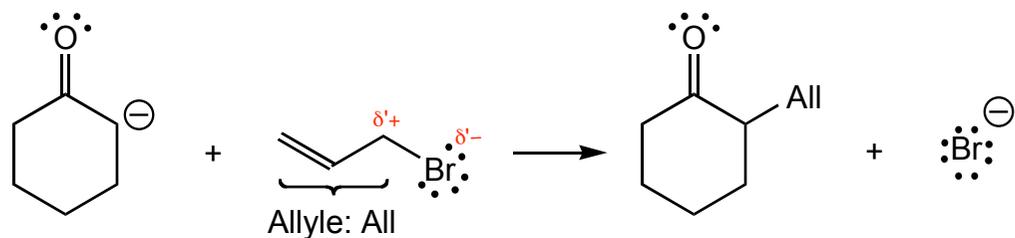


# AUTRES EXEMPLES DE SUBSTITUTIONS NUCLÉOPHILES

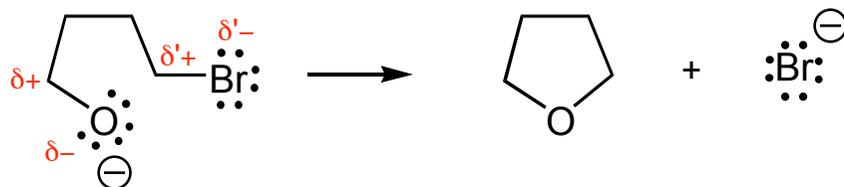
Nucléophile : carboxylate ( $\text{RCOO}^-$ ) ; produit : ester carboxylique.



Nucléophile : énolate ; produit : aldéhyde ou cétone alkylée.

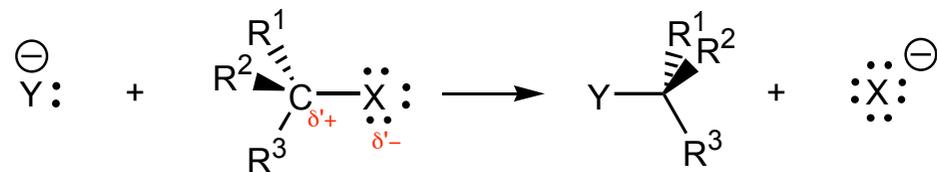


Le dérivé halogéné peut parfois contenir le nucléophile ; la réaction de substitution nucléophile est alors **intramoléculaire**, ce qui accélère fortement la réaction.



## SUBSTITUTIONS NUCLÉOPHILES (Suite)

En présence de réactifs nucléophiles  $Y^-$ , porteurs d'au moins un doublet non liant, les dérivés halogénés peuvent subir des transformations chimiques dont le bilan s'écrit :

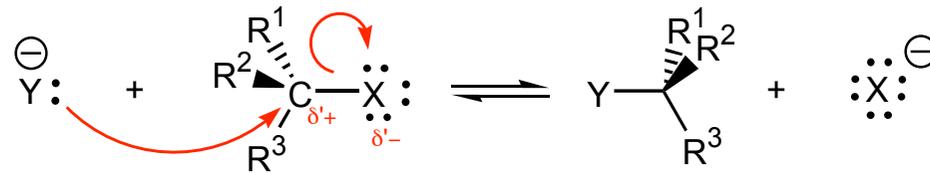


Remarque : le réactif nucléophile  $Y$  n'est pas nécessairement chargé négativement (exemple :  $H_2O$ , ou amine).

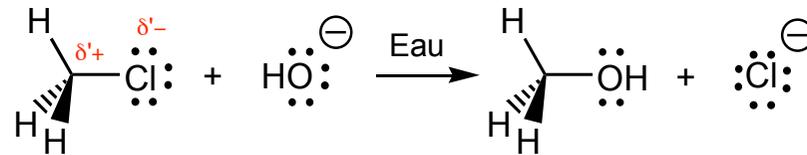
# LE MÉCANISME SN2

Deux mécanismes pour les réactions de substitution nucléophile :

- le mécanisme **SN2**. Il s'effectue en une seule étape au cours de laquelle la **formation** de la liaison Y-C et la **rupture** de la liaison C-X s'effectuent de manière **simultanée** :



Exemple :



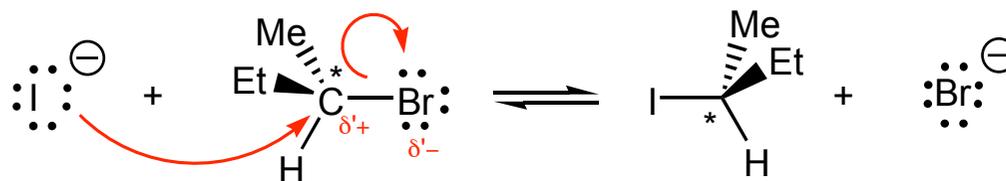
Les faits expérimentaux mettant en évidence un mécanisme SN2 sont de deux natures :

- cinétique. **L'ordre global** de la cinétique de réaction est égal à **2** (d'où la dénomination SN2) : un vis-à-vis du dérivé halogéné, et un vis-à-vis du nucléophile.
- stéréochimique. Une substitution nucléophile obéissant à un mécanisme SN2 a une préférence stéréochimique.

## LE MÉCANISME SN2 (Suite)

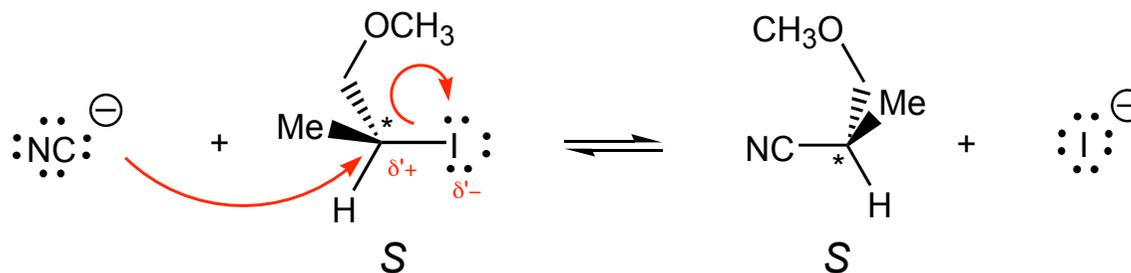
### Préférence stéréochimique :

Lorsque l'atome de carbone tétragonal portant le nucléofuge X est un centre asymétrique, la substitution nucléophile s'effectue en **anti de la liaison entre l'atome de carbone et le nucléofuge X**.



Dans ce cas, on a une inversion de configuration absolue ( $R \rightarrow S$ ).

Ceci n'est cependant pas une règle ; il existe des situations dans lesquelles on a rétention de configuration absolue.



# LE MÉCANISME SN2 - STÉRÉOSÉLECTIVITÉ

On dit qu'une substitution nucléophile de type **SN2** est une réaction **stéréosélective** pour traduire l'existence d'une préférence stéréochimique.

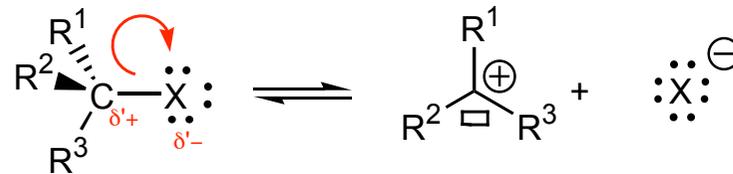
D'une manière générale, une réaction **stéréosélective privilégie** l'obtention d'**un stéréoisomère** particulier parmi plusieurs lors de sa réalisation.

# LE MÉCANISME SN1

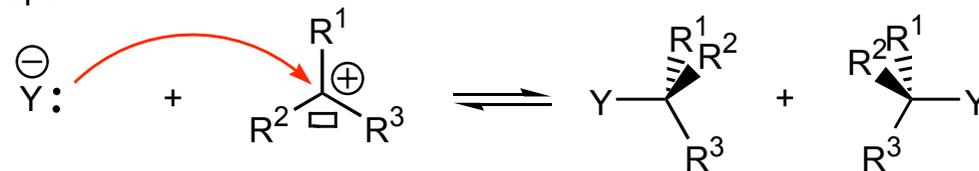
Le mécanisme SN1 s'effectue en deux étapes.

La liaison C-X est rompue lors de la première, et la formation de la liaison Y-C s'effectue lors de la seconde :

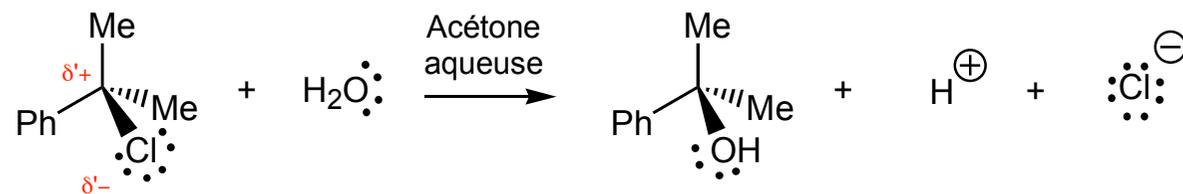
Première étape



Seconde étape



Exemple :



## LE MÉCANISME SN1 (Suite)

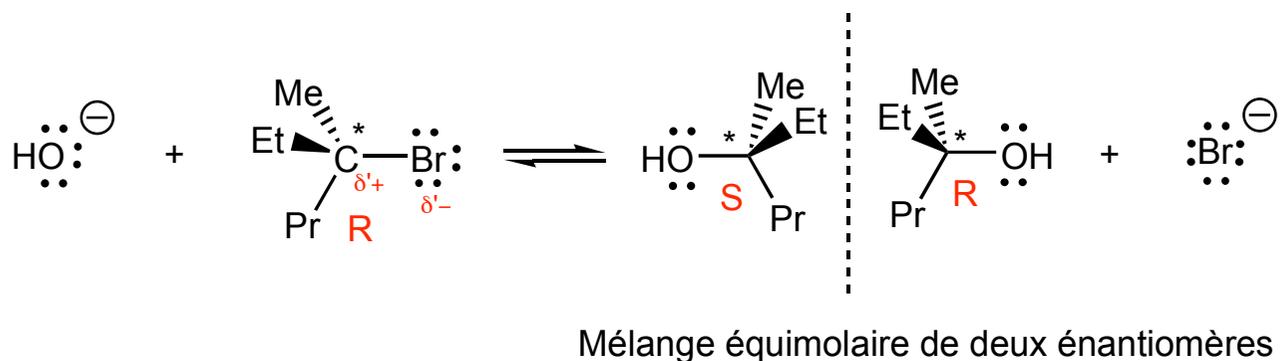
Les faits expérimentaux mettant en évidence un mécanisme SN1 sont de deux natures :

- cinétique. L'**ordre global** de la cinétique de réaction est égal à **1** (d'où la dénomination SN1). Les ordres partiels de la cinétique sont égaux à un vis-à-vis du dérivé halogéné, et à zéro vis-à-vis du nucléophile. Cette observation résulte de ce que la **première étape** du mécanisme est **cinétiquement déterminante** (elle est associée à la barrière d'activation la plus élevée ; rupture de liaison covalente).

- stéréochimique. Une substitution nucléophile obéissant à un mécanisme SN1 ne présente pas de préférence stéréochimique ; elle n'est **pas stéréosélective**.

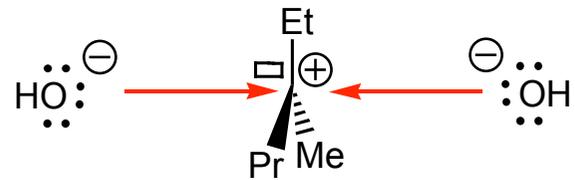
Lorsque l'atome de carbone tétragonal portant le nucléofuge X est un centre asymétrique, la substitution nucléophile s'effectue avec **racémisation**.

Exemple :



## LE MÉCANISME SN1 (Suite)

La racémisation observée résulte du caractère plan du carbocation intermédiairement formé.



Attaque équiprobable sur les deux faces du carbocation

# QUELS SONT LES FACTEURS DÉTERMINANT LA NATURE DU MÉCANISME DE SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE ?

Du point de vue du bilan, SN1 et SN2 ne peuvent être distingués ;

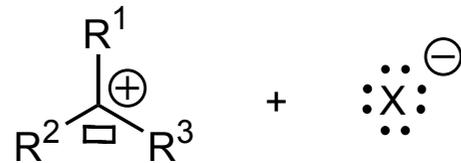
mêmes réactifs (RX, Y<sup>-</sup>), mêmes produits (RY, X<sup>-</sup>).

L'orientation mécanistique ne résulte pas des propriétés thermodynamiques mais de **facteurs cinétiques**.

Le mécanisme observé est celui qui est associée à la vitesse de réaction la plus grande. La discussion sur les facteurs repose donc sur la structure de plus haute énergie lorsque l'on passe des réactifs aux produits par chacun des mécanismes.

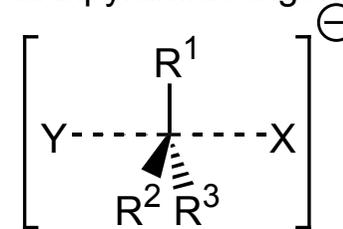
Les structures à examiner sont ainsi respectivement :

SN1 : L'état intermédiaire : carbocation + nucléofuge



Le **carbocation** désigne l'espèce chimique positivement chargée qui se forme intermédiairement lors de l'étape cinétiquement déterminante de rupture hétérolytique ; elle ne satisfait pas à la règle de l'octet.

SN2 : la bipyramide trigonale



C'est une espèce chimique de charge identique et d'encombrement stérique supérieur à ceux des réactifs ; elle ne satisfait pas à la règle de l'octet.

Lorsque l'énergie de l'état intermédiaire : carbocation + nucléofuge est plus basse (respectivement plus haute) que celle de la bipyramide trigonale, le mécanisme SN1 (respectivement SN2) est observé pour un couple donné de réactifs.

# LE RÔLE DU NUCLÉOFUGE

D'une manière générale, la vitesse de réaction diminue dans la série  $RI > RBr > RCl$  quelle que soit la nature du mécanisme de substitution nucléophile.

La  $SN1$  ne s'observe généralement que lorsque  $X$  est excellent nucléofuge, c'est-à-dire lorsque  $X^-$  est particulièrement stable ( $X = I$  ou  $Br$ ).

De manière empirique, un groupe  $X$  est d'autant meilleur nucléofuge que le  $pK_a$  de son acide conjugué  $HX$  est faible ;

$OH^-$  est ainsi mauvais groupe partant ( $pK_a(H_2O) = 14$ )

alors que l'eau est un excellent groupe partant ( $pK_a(H_3O^+) = 0$ ).

# LE RÔLE DU RADICAL

D'une manière générale, l'encombrement stérique du substrat diminue la vitesse de réaction ; les dérivés halogénés tertiaires réagissent ainsi beaucoup plus lentement que les dérivés halogénés secondaires, eux-mêmes plus lentement que les dérivés halogénés primaires.

Tous les facteurs stabilisant le carbocation intermédiaire favorisent le mécanisme SN1. En particulier, les dérivés halogénés tertiaires obéissent souvent à un mécanisme SN1 alors que les dérivés primaires ne réagissent pas selon ce mécanisme.

Tous les facteurs défavorisant la bipyramide trigonale défavorisent le mécanisme SN2. Les dérivés tertiaires ne réagissent ainsi pas selon le mécanisme SN2 du fait de la congestion stérique trop importante qu'il entraînerait dans la bipyramide.

En revanche, les dérivés primaires réagissent souvent selon un mécanisme SN2.

# LE RÔLE DU NUCLÉOPHILE

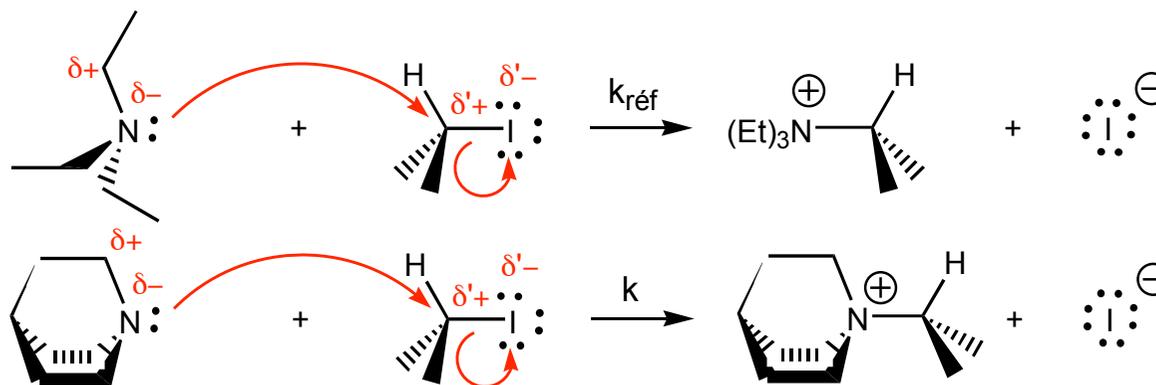
Le nucléophile ne joue aucun rôle lorsque le mécanisme est SN1 ; il n'intervient pas en effet dans l'étape cinétiquement déterminante.

En revanche, il intervient dans la cinétique d'un mécanisme SN2 ; la vitesse de réaction augmente avec la concentration en nucléophile.

De plus, la constante cinétique de réaction est d'autant plus grande que le nucléophile est meilleur.

De manière générale, la nucléophilie augmente :

- lorsqu'on descend dans la classification périodique. Exemples : Les thiols RSH sont meilleurs nucléophiles que les alcools ROH, la nucléophilie des ions halogénures obéit à  $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ ,
- lorsqu'on augmente la charge portée par le nucléophile. Exemple : les alcoolates  $RO^-$  sont meilleurs nucléophiles que les alcools correspondants ROH,
- lorsque l'encombrement stérique diminue. Exemple :  $k > k_{\text{réf}}$  avec



# LE RÔLE DU SOLVANT

Les espèces chargées sont stabilisées dans les solvants protiques et polaires (exemple : l'eau).

La polarité du solvant ne joue généralement pas grand rôle lorsque le mécanisme est SN2, alors qu'elle favorise le mécanisme SN1 et en augmente la vitesse de réaction.

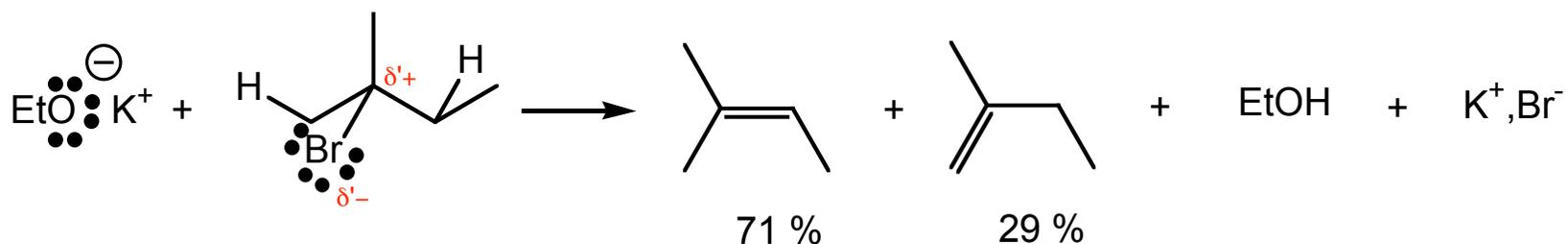
# LES ÉLIMINATIONS

## Une seconde illustration des propriétés électrophiles des dérivés halogénés

Les nucléophiles ne réagissent pas toujours en donnant des substitutions nucléophiles avec les dérivés halogénés.

Ils manifestent parfois leur caractère basique et donnent des réactions d'éliminations produisant ainsi des dérivés éthyléniques.

Exemple :

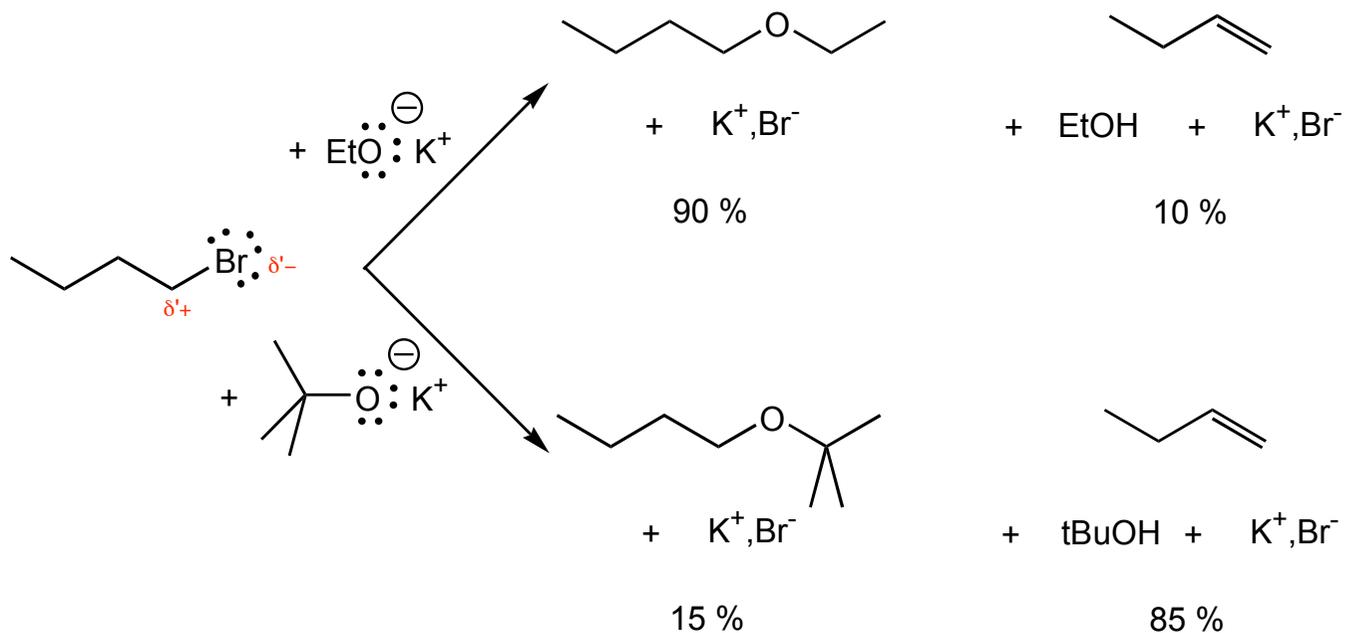


Le produit majoritairement obtenu est l'alcène le plus substitué, c'est-à-dire celui dont la double liaison porte le moins d'atomes d'hydrogène : il s'agit de la règle de Zaitsev.

De façon plus générale, le dérivé éthylénique obtenu est le plus stable (cf. Alcènes)

# COMPÉTITION ÉLIMINATION-SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE

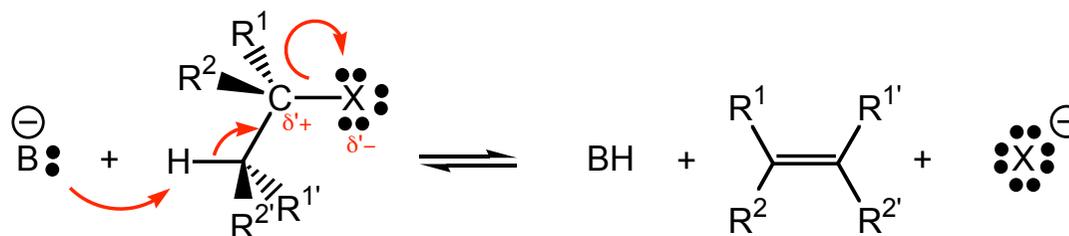
Il arrive souvent que les réactions de substitution et d'élimination rentrent en compétition.



# LE MÉCANISME E2

*Deux mécanismes pour les réactions d'élimination :*

- le mécanisme **E2**. Il s'effectue en une seule étape au cours de laquelle la **formation** de la double liaison C=C et la **rupture** des liaisons C-H et C-X s'effectuent de manière **simultanée** :



Les faits expérimentaux mettant en évidence un mécanisme E2 sont de deux natures :

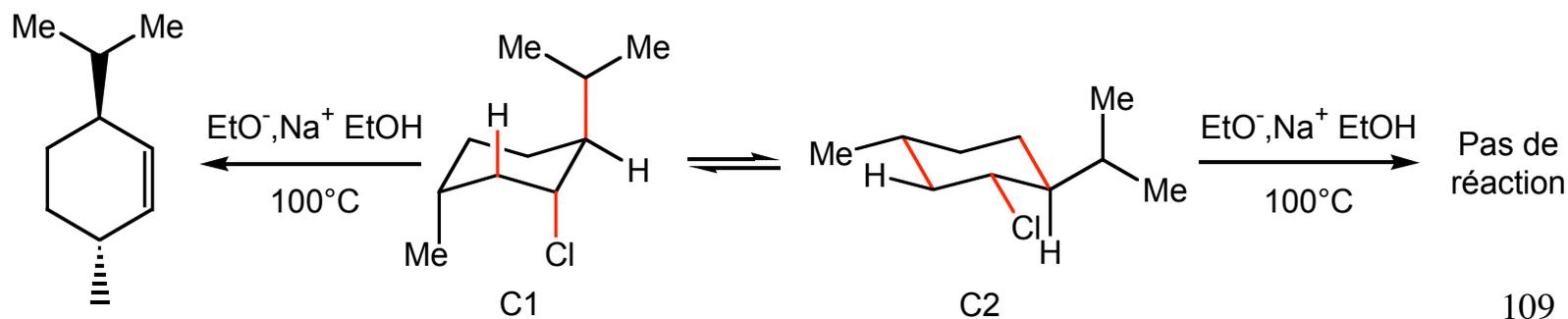
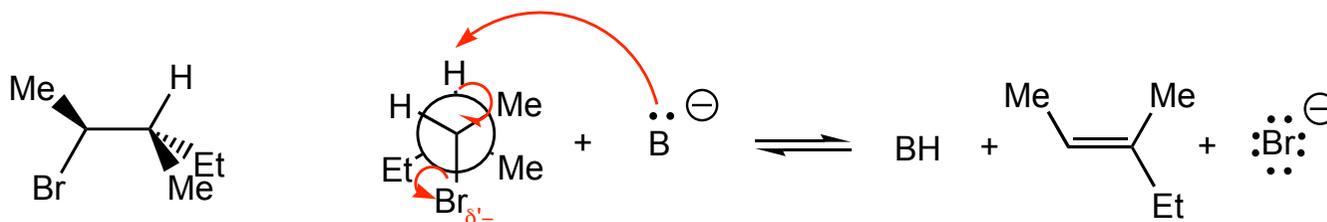
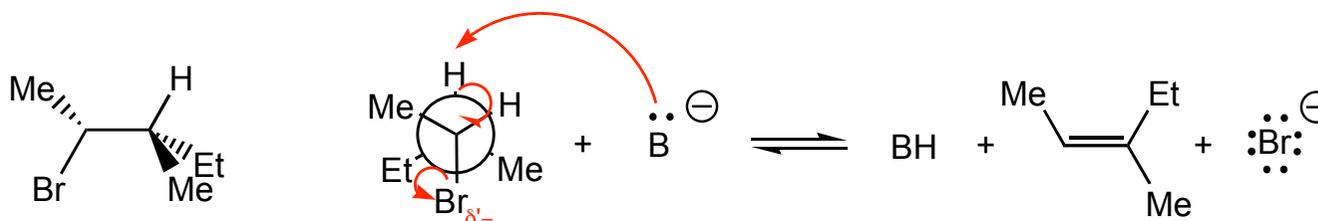
- cinétique. **L'ordre global** de la cinétique de réaction est égal à **2** (d'où la dénomination **E2**) : un vis-à-vis du dérivé halogéné, et un vis-à-vis de la base.
- stéréochimique. Une élimination obéissant à un mécanisme E2 a une préférence stéréochimique: les atomes d'hydrogène et d'halogène doivent se trouver en anti pour que l'élimination ait lieu. L'élimination E2 est stéréosélective.

# LE MÉCANISME E2 (suite)

## Préférence stéréochimique

L'élimination anti a lieu.

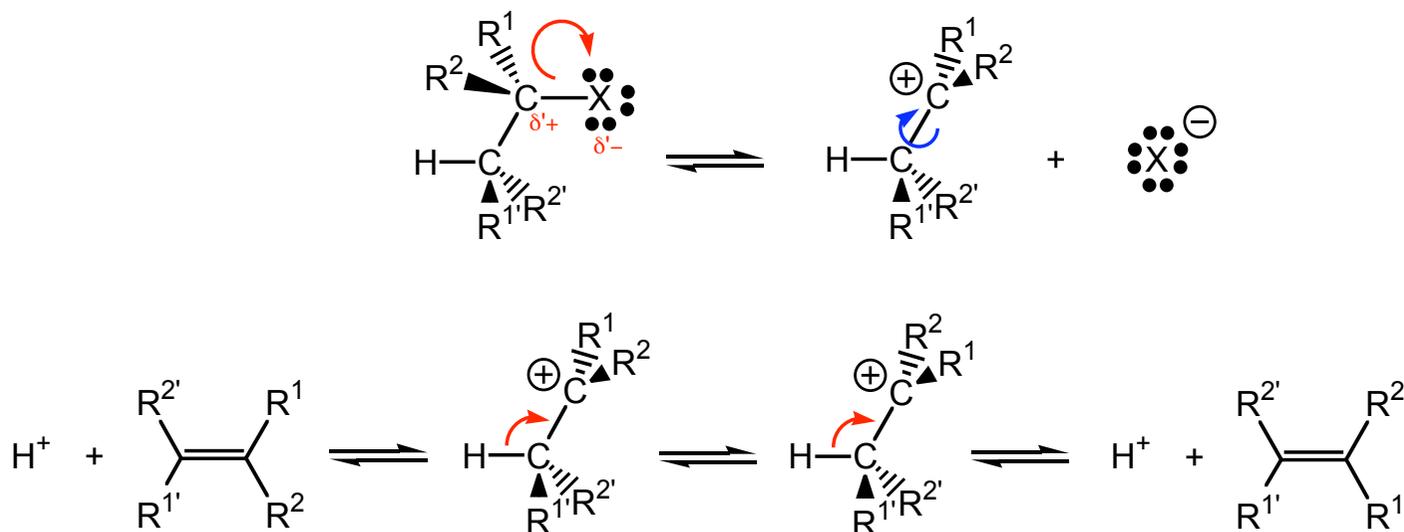
L'élimination E2 est stéréosélective



# LE MÉCANISME E1

Le mécanisme E1 s'effectue en deux étapes.

La liaison C-X est rompue lors de la première, et la rupture de la liaison C-H ainsi que la formation de la double liaison C=C s'effectuent lors de la seconde :



Les faits expérimentaux mettant en évidence un mécanisme E1 sont de deux natures :

- cinétique. L'**ordre global** de la cinétique de réaction est égal à **1** (d'où la dénomination **E1**). Les ordres partiels de la cinétique sont égaux à un vis-à-vis du dérivé halogéné, et à zéro vis-à-vis de la base. Cette observation résulte de ce que la **première étape** du mécanisme est **cinétiquement déterminante**
- stéréochimique. L'élimination des atomes d'halogène et d'hydrogène ne s'effectue pas nécessairement en anti dans un mécanisme E1.

On obtient le plus souvent deux dérivés éthyléniques en proportion éventuellement différentes.

Une élimination E1 peut ainsi être parfois **stéréosélective**.

# QUELS SONT LES FACTEURS DÉTERMINANT LA NATURE DU MÉCANISME D'ÉLIMINATION ?

Les principes de raisonnement sont identiques à ceux qui ont été vus lors des substitutions nucléophiles.

Les facteurs principaux sont:

- Le nucléofuge X. D'une manière générale, la vitesse de réaction diminue dans la série  $RI > RBr > RCl$  quelle que soit la nature du mécanisme d'élimination. La E1 ne s'observe généralement que lorsque X est excellent nucléofuge, c'est-à-dire lorsque  $X^-$  est particulièrement stable ( $X = I$  ou  $Br$ ).
- Les radicaux hydrogénocarbonés. Tous les facteurs stabilisant le carbocation intermédiaire favorisent le mécanisme E1.
- La base  $B^-$ . La base ne joue aucun rôle lorsque le mécanisme est E1 ; elle n'intervient pas en effet dans l'étape cinétiquement déterminante. En revanche, elle intervient dans la cinétique d'un mécanisme E2. La vitesse de réaction augmente avec la concentration en base. E2 est d'autant plus favorisée que la base est forte.
- Le solvant. Les espèces chargées sont stabilisées dans les solvants protiques et polaires (exemple : l'eau). La polarité du solvant ne joue généralement pas de rôle prévisible lorsque le mécanisme est E2, alors qu'elle favorise le mécanisme E1 et en augmente la vitesse de réaction.

# COMPÉTITION ÉLIMINATION-SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE

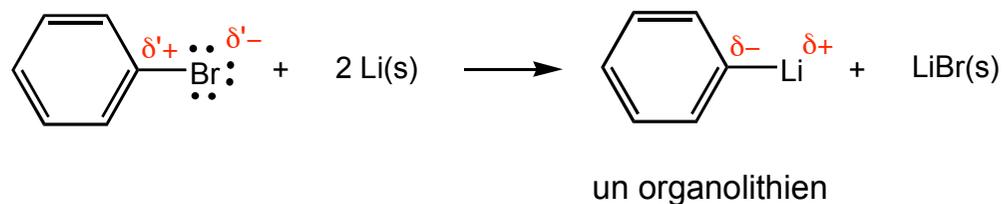
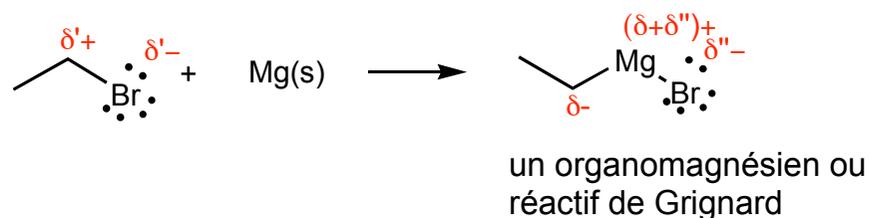
Les conditions expérimentales dans lesquelles sont réalisées les substitutions nucléophiles et les éliminations sur les dérivés halogénés sont voisines.

Les facteurs d'orientation principaux sont:

- La température dont l'élévation favorise l'élimination au détriment de la substitution nucléophile,
- Le caractère nucléophile/basique. La nucléophilie favorise les substitutions nucléophiles alors que la basicité favorise les éliminations.
- La classe du dérivé halogéné. Toutes choses égales par ailleurs, les dérivés tertiaires donnent plus facilement de l'élimination que les dérivés secondaires et primaires.

# SYNTHÈSE D'ORGANOMÉTALLIQUES - RÉACTIFS DE GRIGNARD

Exemples :



Il s'agit de réactions d'oxydo-réduction d'intérêt synthétique s'accompagnant d'une **inversion de polarité** de la liaison C-X.

Elles sont réalisées dans des solvants **aprotiques** tels que l'éther diéthylique ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) dans des conditions anhydres afin d'éviter la décomposition des organométalliques formés par réaction acido-basique.

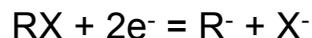
# SYNTHÈSE D'ORGANOMÉTALLIQUES - RÉACTIFS DE GRIGNARD (Suite)

Les **organométalliques** sont en effet des **bases** réagissant avec des acides tels que l'eau pour donner des alcanes selon la réaction :



Le bilan de la synthèse des organométalliques s'écrit formellement :

Réduction du dérivé halogéné :



Oxydation du métal : (M = Mg, n = 2 ; M = Li, n = 1)



*Mécanisme :*

Les mécanismes d'oxydo-réduction en chimie organique sont généralement mal connus.

C'est en particulier le cas du mécanisme de synthèse des dérivés organométalliques qui implique des transferts d'électrons à la surface des métaux.