

Je qualifie de **type I** les mécanismes SN1 et E1 car leur acte cinétiquement limitant est monomoléculaire.

Je qualifie de **type II** les mécanismes SN2 et E2 car leur acte unique est bimoléculaire.

Règle dite de Zaitsev : Si lors de l'élimination E1 ou E2, il est possible d'obtenir plusieurs alcènes isomères, on constate que l'on obtient préférentiellement le ou les alcènes les plus substitués, c'est à dire ceux qui présentent le moins d'hydrogène lié aux deux carbones de la double liaison.

Le rapport typique est de l'ordre de 4/5 pour les alcènes les plus substitués et 1/5 pour les autres.

Par exemple le 2-bromobutane conduit à environ 4/5 de but-2-ène pour 1/5 de but-1-ène (*Cf exercice 2 série RX*).

Facteurs favorisant le type I :

Les carbocations tertiaires (dont le C est lié à trois autres C) sont stabilisés par la décompression stérique et par l'effet inductif donneur des groupes alkyles. Ces effets stabilisants sont moins importants pour les carbocations secondaires et primaires.

L'accessibilité aux carbocations se classe donc ainsi : **tertiaire > secondaire > primaire**.

Pour favoriser le type I il faut rendre le carbocation attractif, donc préférer un électrophile sur un carbone de classe la plus élevée possible.

Comme les nucléophiles puissants et les bases fortes donnent préférentiellement une réaction de type II, il faut choisir un nucléophile faible ou une base faible pour favoriser le type I.

(*Cf exercice 4 série RX*)

Facteurs favorisant le type II

L'accès au carbone électrophile est l'acte unique de la SN2. Un carbone trop encombré ne convient donc pas (*Cf exercice 1 série RX*).

L'accès à un hydrogène sur un carbone adjacent au carbone électrophile est peu sensible à l'encombrement du carbone électrophile. La E2 est donc quasiment insensible à la classe du carbone électrophile.

L'attaque du nucléophile ou de la base conditionne le déclenchement de la SN2 ou de la E2. Un nucléophile puissant et une base forte favorise donc le type II par rapport au type I.

Nucléophiles puissants et nucléophiles faibles

Les molécules qui présentent un atome à doublet libre (eau, alcool, amine, ammoniac) sont moins nucléophiles que les bases conjuguées issues de ces molécules (hydroxyde, alcoolate : RO⁻, amidure : NH₂⁻)

Les ions halogénures (Cl⁻, Br⁻, I⁻) sont des nucléophiles acceptables.

Les bases de pKa supérieur ou égal à 14 sont très efficaces pour les éliminations E2: hydroxyde ; alcoolate (pKa de 16 à 18) ; amidure (pKa de 32) (*Cf exercice 3 série RX*).

Exemples de nucléophiles doux : eau, alcool.

Exemples de nucléophiles moyens : amine, ion halogénures.

Exemples de nucléophiles puissants : ion cyanure (^-CN), alcoolate primaire (EtO^- par exemple).

Comment orienter vers l'élimination ou vers la substitution ?

La température est le meilleur facteur d'orientation. En général une réaction conduit à un mélange de SN et d'élimination. Une élévation de la température favorise l'élimination au détriment de la SN et inversement.

Quelques faits

L'acétone est un solvant aprotique (il ne peut pas donner de liaison Hydrogène), il ne solvate donc pas les anions qui sont alors instables et donc très nucléophiles.

L'iodure de sodium dans l'acétone ne fait quasiment que de la SN2, la E2 étant impossible avec une base infiniment faible comme I^- ($pK_a HI/I^- = -5$).

Les alcoolates tertiaires sont très basiques et très encombrés, ils sont donc meilleures bases que nucléophiles. Ainsi le 2-méthylpropan-2-olate dans le 2-méthylpropan-2-ol ne donne-t-il quasiment que de la E2.

La meilleure façon d'essayer de faire de la SN1 est, si possible, d'utiliser le solvant comme nucléophile. On parle alors de solvolysé (coupure par le solvant). L'eau et l'alcool sont parfaitement adaptées à cela. Si le solvant est porté à l'ébullition, la E1 sera majoritaire par rapport à la SN1. Il faut utiliser un solvant protique (qui peut donner des liaisons H) pour stabiliser au mieux les ions formés dans l'acte limitant (carbocation et nucléofuge).

Lors d'une réaction, le plus souvent, les quatre voies (SN1, SN2, E1, E2) sont possibles et une ou deux sont majoritaires. Il est alors envisageable de favoriser telle ou telle voie en jouant sur les conditions expérimentales.

Quelques synthèses par SN :

On part d'un dérivé halogéné d'alcane (RX) :

Pour former un alcool (ROH) : nucléophile OH^- ou H_2O .

Pour former un éther (ROR') : nucléophile alcoolate ($R'O^-$) ou alcool (Cf exercice 2 série RX).

Pour changer d'halogène (RX') : ion halogénure (Cl^- , Br^- , I^-) (Cf exercice 6 série RX).

Pour former un ester (R'COOR) : ion carboxylate : $R'COO^-$.

Pour former une amine (RNH₂) : ammoniac (NH_3)