

3 RÉACTIONS DE β -ÉLIMINATIONS

3.1 Équation bilan

L'atome de carbone fonctionnel est aussi appelé carbone α , tandis que les atomes de carbone voisins sont appelés carbone β .

En présence d'une base forte, et à des températures plus élevées que pour les réactions de substitutions nucléophiles aliphatiques, en plus du départ du groupement nucléofuge sur le carbone α , on peut observer le départ d'un atome d'hydrogène sur un carbone β . Le produit de la réaction est un alcène, et on appelle ce type de réaction une **β -élimination**.

Remarque : Les conditions opératoires courantes sont :

- L'utilisation d'ions éthanolate dans l'éthanol pour les substrats secondaires ou tertiaires.
- L'utilisation d'ion 2-méthylpropan-2-olate dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) pour les substrats primaires.
- L'utilisation d'amidures (bases très fortes) comme le diisopropylamide de lithium (LDA).
- Le plus souvent, la réaction est menée à température ambiante ou en chauffant le milieu réactionnel.

3.2 Mécanisme bimoléculaire

Un **mécanisme bimoléculaire** suit une cinétique d'ordre global égal à deux et d'ordres partiels égaux à un par rapport au substrat et à la base forte. La loi de vitesse s'écrit :

$$v = k[R - Y][B^-]$$

où Y désigne un groupe nucléofuge, R un radical aliphatique, et B^- une base forte. Dans ce cas, la réaction est décrite par un **acte élémentaire bimoléculaire**.

3.3 Régiosélectivité

Lorsque les substrats susceptibles de subir des réactions de β -élimination comportent des atomes d'hydrogène sur des carbones β différents, la réaction peut *a priori* conduire à la formation de plusieurs alcènes **régioisomères** : isomères de constitutions qui diffèrent par la position de la fonction alcène. La plupart du temps, les régioisomères ne sont pas formés dans des proportions statistiques (50-50%) : **la réaction est régiosélective**.

Une réaction est **régiosélective** si, pouvant *a priori* conduire à plusieurs composés régioisomères, elle conduit préférentiellement ou exclusivement à l'un d'eux.

Remarques :

- Lorsque le régioisomère formé est l'alcène le plus stable (le plus substitué, ou stabilisé par conjugaison), **la réaction suit la règle de ZAITSEV**.
- Lorsque le régioisomère formé n'est pas l'alcène le plus stable (alcène le moins substitué), pour des raisons liées à la nature du groupement nucléofuge et de la base, **la réaction suit la règle de HOFFMANN**.
- Dans la plupart des cas, les réactions de β -élimination suivent la règle de ZAITSEV. En l'absence d'indication, il faut donc utiliser cette règle.

Exemple : On réalise la réaction de déshydrohalogénéation des 2-halogénobutanes dans le DMSO en présence d'ions 2-méthylpropan-2-olate. On observe la formation de deux produits régioisomères suivant les proportions suivantes :

halogénoalcane R-Y	produit 1	produit 2
Y = Cl	43	57
Y = Br	33	67
Y = I	21	79

Sachant que la réaction suit la règle de ZAITSEV, donner la structure des produits 1 et 2. Établir une règle empirique sur la validité de la règle de ZAITSEV en fonction de la polarisabilité du nucléofuge.

3.4 Stéréosélectivité

La réaction de β -élimination bimoléculaire a une stéréosélectivité très élevée : l'hydrogène et le groupe nucléofuge doivent être en position *anti*.

Au cours de la réaction, le système passe par un état de transition où la double liaison est en cours de formation : la base, l'atome d'hydrogène, la liaison C-C, et le groupement nucléofuge sont **dans un même plan**, et la base et le nucléofuge sont en position *anti*.

Exemple : la réaction de déshydrohalogénéation du 2-bromobutane par les ions éthanolate dans l'éthanol est menée à 70 °C.

3.5 Facteurs influençant la β -élimination

3.5.1 Influence du substrat

Étudions les déshydrobromations de différents bromoalcane par l'ion éthanolate dans l'éthanol à 55 °C.

Bromoalcane	alcène	type d'alcène	rendement	k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	non substitué	0,9%	$1,6 \times 10^{-5}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	monosubstitué	8,9%	$5,3 \times 10^{-5}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	disubstitué	59,5%	$8,5 \times 10^{-5}$

Les alcènes obtenus sont d'autant plus stables qu'ils sont substitués; l'état de transition développant un caractère de double liaison C=C, il est d'autant plus stable qu'il est porteur de plusieurs groupes alkyles.

Les réactions de β -élimination sont d'autant plus rapides que la classe du substrat est élevée.

3.5.2 Influence du nucléofuge

Le nucléofuge joue un rôle essentiel sur la régiosélectivité des réactions de β -élimination.

Halogénoalcane et sulfonates Avec des bases peu encombrées, et des substrats peu encombrés, c'est la règle de ZAITSEV qui est observée : l'alcène le plus substitué est favorisé. Dans le cas de substrat encombré, il est possible d'observer une modification de la régiosélectivité.

Ammonium quaternaire Lorsque le groupe nucléofuge est un ammonium quaternaire, on observe la règle d'HOFFMANN : l'alcène le moins substitué est obtenu.

3.5.3 Influence de la base et du solvant

Influence du solvant : Comme pour les réactions de type S_N2 en présence d'un nucléophile chargé, l'augmentation de la polarité et du caractère dissociant du solvant ralentit les réactions d'élimination de type $E2$ car l'état de transition a une distribution de charge plus étendue que les réactifs.

Influence de la base : l'utilisation d'une base plus encombrée favorise le produit le moins substitué, on suit alors la règle d'HOFFMANN.

3.6 Compétitions entre substitution et β -élimination

Plusieurs facteurs doivent être pris en compte pour déterminer si l'on observe plutôt une réaction de substitution nucléophile ou plutôt une réaction d'élimination :

- Les substrats ne possédant pas d'hydrogène en position β ne peuvent pas subir une réaction d'élimination.
- L'augmentation de température favorise la réaction d'élimination par rapport à la réaction de substitution nucléophile.
- Les substrats primaires réagissent essentiellement suivant un mécanisme S_N2 , même en présence d'une base forte comme les ions hydroxydes HO^- ou les ions alcoolates.
- Les substrats secondaires conduisent à des réactions pour lesquelles le mécanisme $E2$ est accéléré par rapport au mécanisme S_N2 : la proportion d'alcène augmente.
- Les substrats tertiaires réagissent essentiellement suivant le mécanisme $E2$, le mécanisme S_N1 étant trop lent pour entrer en compétition.
- Les nucléophiles de petite taille, très polarisables et peu basiques favorisent les mécanismes de substitutions nucléophiles par rapport aux réactions de β -élimination.

Exemple : Compétition entre substitution nucléophile et β -élimination lors de la réaction de différents bromoalcanes avec l'éthanolate de sodium dans l'éthanol à 55 °C.