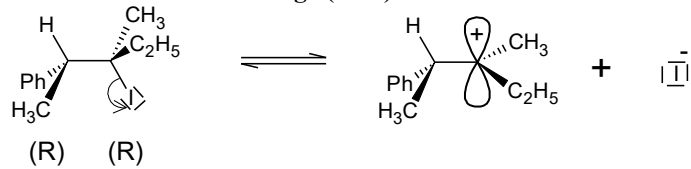


Élimination unimoléculaire : E1

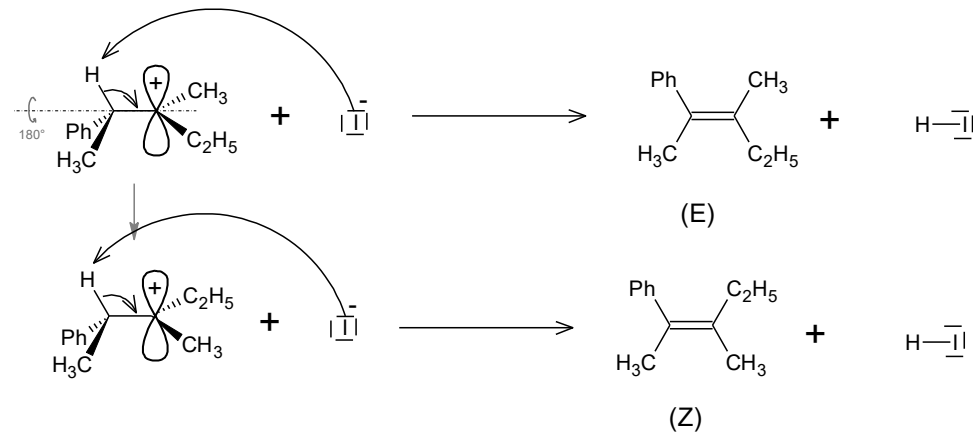
Cinétique d'ordre 1 : $v = k.[R-I]$ (l'étape 1 est déterminante (= la plus lente))

Mécanisme réactionnel en deux étapes :

1. Élimination du nucléofuge (ici I⁻)



2. Élimination d'un proton



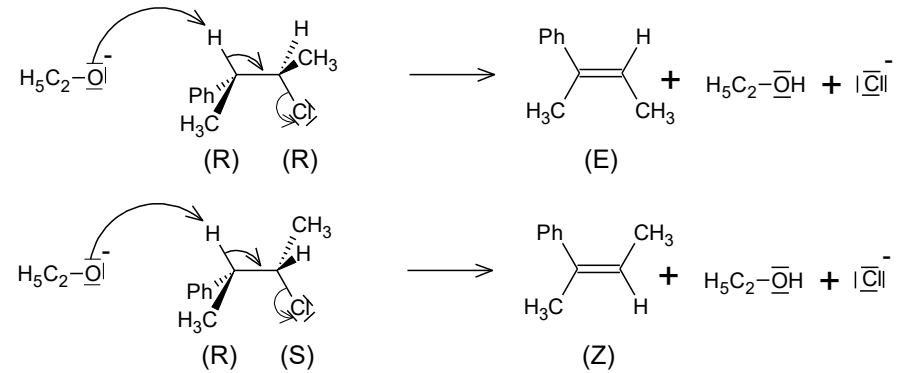
Donc : réaction régiosélective (selon Zaitsev) et non stéréosélective

Élimination bimoléculaire : E2

Cinétique d'ordre 2 : $v = k.[R-Cl].[C_2H_5O^-]$

Mécanisme réactionnel en une seule étape :

Élimination simultanée du nucléofuge (ici Cl⁻) et du proton :



Donc : réaction régiosélective (selon Zaitsev) et stéréosélective et spécifique

En effet : - les liaisons C-H et C-Cl qui se rompent simultanément doivent être dans un même plan perpendiculaire au plan de la future molécule d'alcène.

- de plus le H et le nucléofuge (ici Cl⁻) éliminés doivent être situés de part et d'autre du plan de la future double liaison (on dit que H et Cl doivent être en position antipériplanaire).

Le nucléofuge peut être un halogène (Cl, Br ou I), mais aussi $-OH_2^+$, ...etc.

Comment prévoir si une réaction va avoir lieu selon un mécanisme E1 ou E2 ? essentiellement en fonction de :

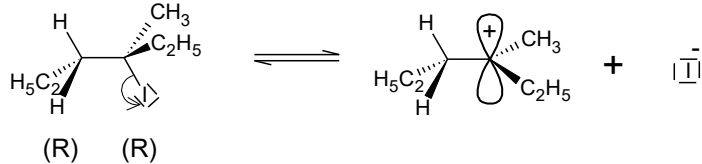
- la classe du C de la liaison C-Nucléofuge : C tertiaire \rightarrow E1 ; C secondaire \rightarrow E1 ou E2 ; C primaire \rightarrow E2 (facteur : stabilité relative des carbocations...)
- la nature du nucléofuge : + il est bon partant, plus l'élimination, 1 ou 2, est rapide. Pas ou peu d'effet sur la nature du mécanisme, en revanche. . Ainsi pour les halogènes : $I > Br > Cl > F$ en pouvoir partant (facteur polarisabilité).
- la force de la base venant arracher le proton : plus elle est faible, plus la E1 est favorisée. Ainsi, par force décroissante : $NH_2^- > RO^- > HO^- > CH_3COO^-$ (pKa respectifs : 34 ; 16 ; 14 ; 4,8)

Substitution Nucléophile unimoléculaire : SN1

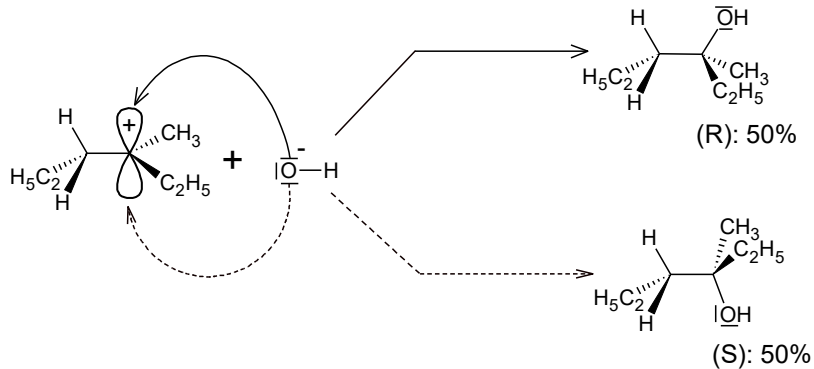
Cinétique d'ordre 1 : $v = k.[R-I]$ (l'étape 1 est déterminante (= la plus lente))

Mécanisme réactionnel en deux étapes :

1. Elimination du nucléofuge (ici I⁻)



2. Addition nucléophile de HO⁻



Donc : obtention d'un mélange racémique

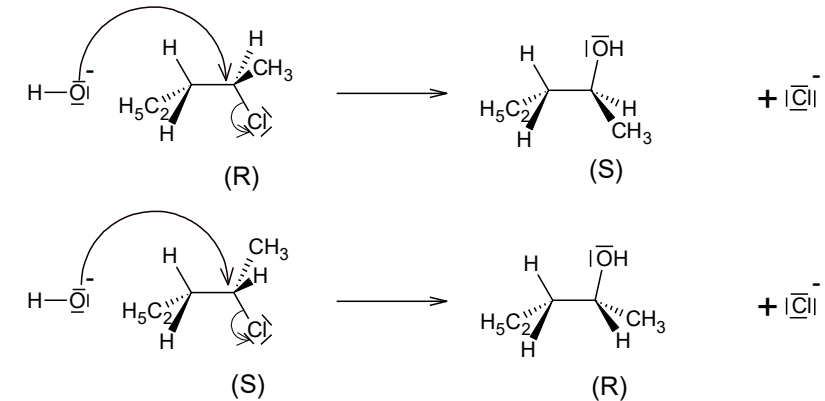
⇒ Cette réaction est non stéréosélective (et bien sûr non stéréospécifique) car le nucléophile (ici HO⁻) peut attaquer avec autant de facilité les deux plans du carbocation

Substitution Nucléophile bimoléculaire : SN2

Cinétique d'ordre 2 : $v = k.[R-Cl].[HO^-]$

Mécanisme réactionnel en une seule étape :

Addition nucléophile (ici de HO⁻) et élimination du nucléofuge (ici Cl) simultanément:



Donc : réaction stéréosélective et spécifique

En effet : - le nucléophile attaque toujours dans l'axe de la liaison C-Nucléofuge et du côté du carbone.

Comment prévoir si une réaction va avoir lieu selon un mécanisme SN1 ou SN2 ? essentiellement en fonction de :

- la classe du C de la liaison C-Nucléofuge : C tertiaire → SN1 ; C secondaire → SN1 ou SN2 ; C primaire → SN2 (facteur : stabilité relative des carbocations...)
- la nature du nucléofuge : + il est bon partant, plus la SN, 1 ou 2, est rapide. Pas ou peu d'effet sur la nature du mécanisme, en revanche.
- la force du nucléophile : plus il est fort, plus la SN2 est favorisée.
- la nature du solvant : - plus il est ionisant (donc polaire : moment dipolaire élevé) et plus il est dispersant (donc polarisable : constante diélectrique ϵ_r élevée), plus le carbocation se forme facilement et plus il est solvate donc plus il est stable et plus l'énergie d'activation est faible, plus la vitesse de réaction SN1 est élevée.
 - s'il est protique, il forme des liaisons hydrogène avec les anions et les solvate préférentiellement (Nu⁻, X⁻) : la SN1 est favorisée par plus forte stabilisation du nucléofuge et diminution de l'énergie d'activation de l'étape cinétiquement déterminante (où le Nu⁻ n'intervient pas). Par contre le caractère protique défavorise une SN2 par solvation de Nu⁻ et atténuation de sa nucléophilie : un solvant peu polaire aprotique induit une SN2 et un solvant polaire protique favorise une SN1

Il y a souvent **compétition entre SN et E !** : - le chauffage favorise E par rapport à SN

- en employant des nucléophiles peu basiques : la SN est favorisée (exemples : des ions halogénures)
- en employant des bases encombrées et donc peu nucléophiles, la E est favorisée. Exemples : le tertibutylate de potassium (tBu-OK)