

Etienne SONVEAUX

UCL, Ecole de Pharmacie, Unité CMFA,
Avenue E. Mounier 73.40, BE-1200 Bruxelles,
Tél. + 32 2 764 7349. E-mail, etienne.sonveaux@uclouvain.be

Elimination et substitution des halogénures d'alkyle : un thème difficile à aborder en première année des études supérieures

Elimination and substitution of halogenoalkanes : a difficult topic in a first year college chemistry

Abstract

Some important points are not usually discussed in handbooks of introductory chemistry, when treating the competitive reactions of halogenoalkanes S_N1 , $E1$, S_N2 , $E2$, e.g., (i) the paramount importance of the solvent (ii) the major effect of the concentration of base/nucleophile on the competition between first and second order processes (iii) the fact that mixtures of elimination and substitution products are usually obtained. It is difficult to predict the course of a given reaction, without having precise information on the exact experimental conditions. Only three rules seem firm : (i) primary halides $C_nH_{2n+1}X$ unsubstituted on the beta carbon do not eliminate easily (ii) primary carbenium ions $C_nH_{2n-1}CH_2^+$ cannot be generated in usual solvents (iii) an S_N2 is impossible on a tertiary substrate.

1. Introduction

Dans le cours de chimie organique d'une première année d'études supérieures à vocation scientifique, il est d'usage de présenter les propriétés chimiques des grandes classes de composés, type par type : les alcanes, les alcènes, les halogénures d'alkyle etc ... La description des réactions des halogénures d'alkyle présente une réelle difficulté pédagogique parce que l'auditoire doit pouvoir maîtriser de nombreux concepts de chimie organique. Il ne s'agit pas seulement de décrire les composés accessibles à partir des halogénures d'alkyle (chimie préparative), mais aussi de sensibiliser l'auditoire aux mécanismes réactionnels (chimie physique organique). Une documentation scientifique pertinente est difficile à rassembler. Le sujet a fait l'objet depuis la fin de la dernière guerre d'une pléthore de publications. Toutefois, beaucoup de résultats ont été engrangés avant l'apparition de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, des techniques modernes de chromatographie et en particulier de la chromatographie chirale. Quand ces techniques ont

été disponibles, les recherches fondamentales sur la S_N1 , la S_N2 , la $E1$ et la $E2$ n'intéressaient plus grand monde, le sujet étant considéré comme largement épuisé. La plupart des publications contemporaines ont trait à l'approche théorique de la S_N2 en phase gazeuse, archétype d'une collision bimoléculaire. De ce fait, il est assez rare de trouver une étude expérimentale exhaustive à propos d'un composé particulier où le bilan de masse complet des produits est présenté, ainsi que la cinétique détaillée de la réaction. La nature des solvants utilisés s'est modifiée avec le temps. Les premières études se faisaient surtout dans les alcools et les mélanges alcools-eau. L'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide (DMF), le 2,2,2-trifluoroéthanol n'ont été disponibles que plus tardivement. La littérature fourmille de relations structure-activité ayant trait au comportement des halogénures et tosylates d'alkyle, mais ces relations ont plus embrouillé que clarifié la question. L'objet de cet article est de souligner quelques points importants, qui pourraient documenter un exposé sur les réactions des halogénures (et tosylates) d'alkyle.

2. Prérequis

Un auditoire ne peut aborder la description de la réactivité des halogénures d'alkyle que s'il a été familiarisé au préalable avec quelques thèmes fondamentaux :

- (1) la *régi chimie* : les réactions d'élimination peuvent donner plusieurs oléfines différant par la position de la double liaison dans le squelette carboné ;
- (2) la *stéréochimie* : certaines des oléfines obtenues peuvent être *cis* ou *trans*. La substitution de l'halogène par un nucléophile peut fournir des carbones asymétriques de stéréochimie *R* ou *S* ;
- (3) la *thermodynamique* : il s'agit de discuter de la stabilité relative de produits ou d'intermédiaires de réaction ;
- (4) la *cinétique formelle* : il faut présenter des réactions d'ordre un et deux, ainsi que des réseaux de réactions compétitives ;
- (5) les *mécanismes réactionnels* : la variation d'énergie potentielle des partenaires en cours de réaction et la notion

d'état transitoire sont des outils conceptuels dont on peut difficilement se passer.

(6) les notions de *base de Brönsted* et de *nucléophile*.

3. Le bilan de masse

L'exposé peut commencer par décrire les produits attendus dans une réaction type, par exemple, la réaction du *R*-2-bromobutane avec l'éthoxyde de sodium dans l'éthanol (Figure 1 et Tableau 1). On obtient un mélange d'éthers par *substitution* (S) et d'oléfines par *élimination* (E). De façon générale, pour tous les halogénures d'alkyles, seulement ces deux types de produits sont envisageables : produits de *substitution* et produits d'*élimination*. L'*élimination* nécessite l'action d'une *base*. La *substitution* nécessite l'action d'un *nucléophile*. Les expérimentateurs introduisent habituellement au moins un équivalent de base pour éviter que l'acide fort libéré par ces réactions n'entraîne des réactions secondaires parasites.

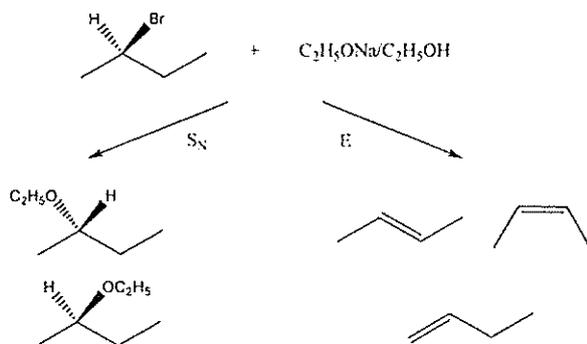


Figure 1 : réaction du *R*-2-bromobutane avec l'éthoxyde de sodium dans l'éthanol (la concentration d'éthoxyde de sodium peut varier d'un équivalent à 2 M)

conditions	éther	alcènes	références
25°C C ₂ H ₅ ONa/C ₂ H ₅ OH	17,8%	1-butène 15,6 % <i>cis</i> - <i>trans</i> -2-butène 66,6%	[1]
48°C C ₂ H ₅ ONa/C ₂ H ₅ OH	35%	1- butène 12 % <i>cis</i> -2- butène 11 % <i>trans</i> -2- butène 42 %	[2]
50°C C ₂ H ₅ OK/C ₂ H ₅ OH	ND	proportions : 1- butène : 1 <i>cis</i> -2- butène : 1,08 <i>trans</i> -2- butène : 3,48	[3]
100°C CH ₃ ONa/CH ₃ OH	ND	proportions : 1- butène : 1 <i>cis</i> -2- butène : 0,86 <i>trans</i> -2- butène : 3,76	[4]
140°C (CH ₃) ₂ COK (CH ₃) ₂ COH	ND	proportions : 1- butène : 1 <i>cis</i> -2- butène : 0,40 <i>trans</i> -2- butène : 0,58	[4]

Tableau 1 : bilan de masse des réactions de S_N et E pour le 2-bromobutane racémique (ND : non déterminé)

4. Les collisions bimoléculaires

Ce n'est pas l'objet ici de développer la description détaillée des collisions bimoléculaires impliquées dans la S_N2 et la E2. Elle se trouve dans tous les manuels de chimie organique. Ces collisions se déroulent avec rupture et formation concertées des liaisons et sont soumises à des contraintes géométriques strictes : inversion de Walden pour la S_N2 et élimination

antipériplanaire pour la E2. Il faut souligner qu'au point de vue préparatif, on préférera le plus souvent favoriser un processus d'ordre 2, afin de maîtriser la géométrie des produits obtenus.

5. La solvolysse

Certains halogénures d'alkyles particulièrement réactifs, comme le chlorure de *t*-butyle, sont instables dans des mélanges alcool-eau, à 25°C, en l'absence d'additif supplémentaire. Un mélange d'éthers, d'alcools et d'oléfines (s'il y a un hydrogène en β) est obtenu. Ces halogénures réagissent donc avec l'eau ou l'alcool, malgré le faible caractère basique et nucléophile de ces solvants. La réaction spontanée avec le solvant est appelée « solvolysse ». En cas d'ajout supplémentaire d'un réactif, tel que NaOH (à concentration élevée), la réaction avec cette espèce se superpose à la solvolysse spontanée.

substrat	température (°C)	temps de demi-vie (heures)
bromure de méthyle	55	55
bromure d'éthyle	55	138
bromure d' <i>i</i> -propyle	80	6,6
bromure de <i>t</i> -butyle	25	0,5

Tableau 2 : temps de demi-vie de quelques bromures d'alkyles typiques dans un mélange éthanol 80%, eau 20% (v : v) [5]

6. Nature exacte de la solvolysse

La solvolysse est par définition une réaction avec le solvant. La concentration de celui-ci étant pratiquement invariante, l'ordre de la réaction est unitaire, à cause d'une *dégénérescence d'ordre*. La loi de vitesse réelle prend la forme (1), alors que l'expression classique (2) n'est qu'un artifice d'écriture.

$$(1) V_t = k_{n+1} [\text{halogénure d'alkyle}]_1 \cdot [\text{solvant}]_n$$

$$(2) V_t = k_1 [\text{halogénure d'alkyle}]_1$$

N'importe quelle réaction chimique n'impliquant pas un photon doit nécessairement se dérouler par une collision entre particules. Pour des halogénures tels que le bromure de méthyle ou le bromure d'éthyle (tableau 2), la solvolysse est une substitution nucléophile bimoléculaire ou une élimination bimoléculaire. Le solvant sert de nucléophile ou de base de Brönsted. L'exposant *n* de l'équation (1) est unitaire. Pour les halogénures secondaires et surtout tertiaires, de nombreuses molécules de solvant sont impliquées dans la solvolysse (*n* molécules). Un solvant protique polaire (les alcools, les acides carboxyliques, l'eau...) permet de détacher l'ion halogénure du squelette carboné par la formation de ponts d'hydrogène (catalyse électrophile par le solvant). L'ion carbénium résultant est également solvaté, sans que cela implique des contraintes géométriques strictes. Dans l'eau et les mélanges alcool/eau, l'effet hydrophobe favorise la formation d'espèces chargées, au départ de molécules neutres. A vrai dire, en l'absence, d'une part, d'une *stabilisation importante de l'ion carbénium* par mésomérie et, d'autre part, d'un *effet d'écran stérique* (deux facteurs illustrés par les ions di- ou triphénylméthyle), un ion carbénium franc n'existe pas dans les solvants habituels. La différence entre une S_N concertée avec un nucléophile très réactif et une S_N par solvolysse se discute au mieux à l'aide de la figure 2.

- (ii) Il n'évolue que très lentement dans l'éthanol pur à 25°C (le bief 2 reste fermé, le bief 1 est presque fermé, lui aussi). L'éthanol est un solvant nettement moins dissociant que l'eau.
- (iii) Sa solvolysse est assez rapide dans le méthanol pur à 70°C. Dans ces conditions, le bief 1 est ouvert. Le méthanol est un peu plus dissociant que l'éthanol (il ressemble plus à l'eau) mais, surtout, l'élévation de température accélère la réaction.
- (iv) A concentration élevée en méthoxyde de sodium dans le méthanol, il subit une E2, en plus de la solvolysse : la vitesse initiale augmente, ainsi que la proportion d'*i*-butène. Le bief 2b (E2) s'ouvre quand une base forte est présente en concentration suffisante. La valeur numérique de $k_{E2} C_{base}^0$ atteint le même ordre de grandeur que la somme ($k_{S_N1} + k_{E1}$).

La superposition d'une E2 à la solvolysse est également démontrée, dans le tableau 3 (partie inférieure), pour le bromure de *t*-butyle dans l'éthanol. En présence d'éthoxyde de sodium concentré, son temps de demi-vie diminue quand la concentration en base forte augmente.

Chlorure de <i>t</i> -butyle		
conditions	température (°C)	temps de demi-vie
(i) éthanol 41,2 %, eau 58,8 % (v : v)	25	9 minutes (produits ND)
éthanol 82,3 %, eau 17,7 % (v : v)		21 heures (produits ND)
(ii) éthanol 100 %	25	36,5 jours (produits ND)
(iii) méthanol 100 %	25	10 jours (produits ND)
méthanol 100 %	70	54 minutes (produits : 26,2 % <i>i</i> -butène, 73,8 % méthyl- <i>t</i> -butyl-éthyl)
(iv) méthanol, méthoxyde de sodium 0,93M	70	44 minutes (produits : 47,8 % <i>i</i> -butène, 52,2 % méthyl- <i>t</i> -butyl-éthyl)
Bromure de <i>t</i> -butyle		
éthanol 100 %	25	43 heures (produits : 19 % <i>i</i> -butène, 81 % éthyl- <i>t</i> -butyl-éthyl)
éthanol, éthoxyde de sodium 1,015 M	25	6 heures (produits : 91,3 % <i>i</i> -butène, 8,7 % éthyl- <i>t</i> -butyl-éthyl)
éthanol, éthoxyde de sodium 2,011 M	25	4,5 heures (produits ND)

Tableau 3 : comportement d'halogénures de *t*-butyle dans diverses conditions. [5, 6, 7]

La figure 4 montre le comportement des halogénures tertiaires en présence d'une base forte, dans un solvant protique polaire :

$$V_i = C_{substrat}^0 (k_{E2} C_{base}^0 + k_{S_N1} + k_{E1})$$

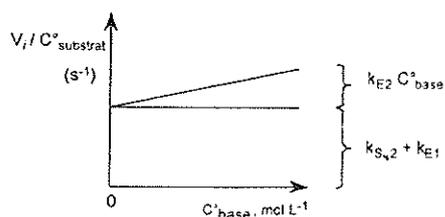


Figure 4 : illustration de la loi $V_i = C_{substrat}^0 (k_{E2} C_{base}^0 + k_{S_N1} + k_{E1})$ pour les halogénures tertiaires en présence d'une base forte

Une seconde illustration du modèle du delta d'un fleuve est le cas des halogénures primaires linéaires. Un carbocation primaire est inaccessible (bief 1 fermé). En l'absence d'un bon nucléophile ou d'une base forte, le bief 2 est lui aussi fermé. Il n'y a pas de réaction. Ainsi, le temps de demi-vie du chlorure de *n*-propyle chauffé en autoclave dans l'éthanol à 101,6 °C est de 20 jours. Dans les mêmes conditions, mais en présence

d'éthoxyde de sodium 1 M, il est de 13 minutes [5]. Dans ces circonstances, le bief 2 est ouvert.

8. Nucléophile et base

Nucléophilie et basicité sont des propriétés différentes. La *nucléophilie* est un concept cinétique. Un bon nucléophile réagit vite, en S_N2 , avec l'iodure de méthyle. Un mauvais nucléophile réagit lentement. L'échelle de nucléophilie dépend du solvant. Toutefois, un anion est toujours meilleur nucléophile que son acide conjugué (OH^- meilleur que H_2O et CH_3O^- meilleur que CH_3OH). Comme un nucléophile doit entrer en contact avec un carbone qui, par nature, est situé au cœur même des molécules organiques, la nucléophilie est extrêmement sensible aux écrans stériques.

La *basicité* est un concept thermodynamique. Une bonne base est un piège à proton efficace, étant largement protonée à l'équilibre. Une mauvaise base n'est que très partiellement protonée, à l'équilibre. La basicité dépend du solvant (le comportement des bases, bien connu dans l'eau, n'est pas forcément le même dans un solvant organique anhydre). Une base, en arrachant un proton à une molécule organique, ne contacte celle-ci qu'en surface. Les protons forment en effet le manteau extérieur des molécules. L'élimination est moins sensible à l'encombrement stérique que la S_N2 (tableau 4).

base	% but-1-ène	% but-2-ène <i>trans</i>	% but-2-ène <i>cis</i>
phénoxyde de sodium	10,6	70,6	18,8
2,6-di- <i>t</i> -butylphénoxyde de potassium	19,2	63,6	17,2

Tableau 4 : E2 du 2-iodobutane dans le DMSO à 50°C : effet modeste de l'encombrement stérique de la base sur l'orientation de l'élimination. Le rendement global en oléfine n'a pas été déterminé [8]

Cet état des choses fait qu'on peut imaginer des bases non-nucléophiles et des nucléophiles non basiques. Dans la plupart des cas, cependant, un nucléophile est aussi une base. Comme base forte peu nucléophile, citons le diisopropylamide de lithium et le diazabicycloundécène (DBU). Le *t*-butoxyde de potassium, malgré son volume, reste relativement nucléophile. Un exemple de nucléophile non basique est un thiol. Les amines, les ions hydroxyde, méthoxyde, éthoxyde, cyanure, azoture, fluorure etc... sont des nucléophiles basiques. Un bon nucléophile peu basique favorise évidemment la S_N2 , alors qu'une base forte peu nucléophile favorise la E2. Il est possible, en variant la nature du réactif, d'orienter les flux de la branche 2 du delta de la figure 3 vers 2a (S_N2) ou 2b (E2). En présence d'un nucléophile basique, la nature du substrat importe aussi. Au cours d'une collision bimoléculaire, un halogénure tertiaire ne réagit qu'en E2. Un halogénure primaire linéaire préfère réagir en S_N2 . Cependant, la ramification en β du carbone substitué oriente la réaction vers la E2. La règle générale reste l'obtention de mélanges. Le tableau 5 en est une illustration [9].

conditions	CH_3CH_2Br	$CH_3(CH_2)_2Br$	$(CH_3)_2CHCH_2Br$	$(CH_3)_3CIBr$
55°C, C_2H_5OH , C_2H_5ONa	1	8,3	62	75
40-55°C, $(CH_3)_3COH$, $(CH_3)_3CONa$	10	48	92	ND

Tableau 5 : pourcentages d'élimination pour des réactions d'ordre deux. Les éthers respectifs complètent le bilan de masse. La solvolysse spontanée est négligeable dans les conditions utilisées.

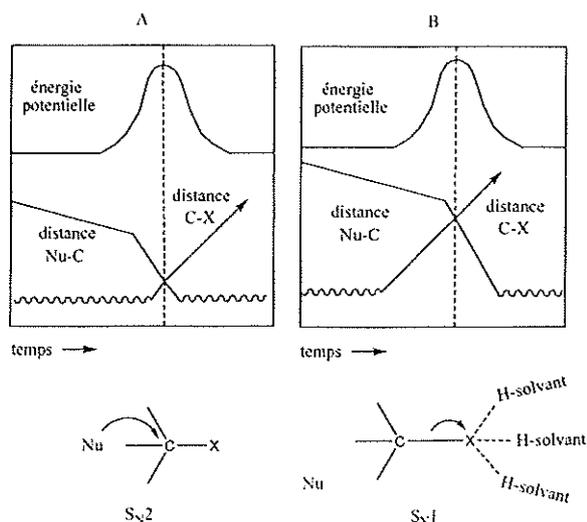


Figure 2 : évolution qualitative (i) de la distance entre le nucléophile (Nu) et le carbone substitué du substrat (C), (ii) de la distance entre le carbone du substrat (C) et l'halogène sortant (X) et (iii) évolution de l'énergie potentielle du système.
(A) : S_N2 ; (B) : solvolysse (S_N1)

Le cadre (A) présente la S_N2. Lorsqu'on atteint l'état transitoire, le nucléophile est au contact du carbone substitué. Il est partiellement désolvaté. Le transfert électronique du nucléophile vers le substrat est important. Le cadre (B) présente la S_N1. Les ponts d'hydrogène du solvant avec le groupe sortant écartent celui-ci du squelette carboné, de telle manière qu'à l'état transitoire, une charge positive importante se développe sur le carbone substitué. Un écran stérique défavorise une assistance nucléophile du solvant : la distance nucléophile-carbone substitué reste donc importante à l'état transitoire. Celui-ci est décrit, en fonction du solvant et de la nature du substrat, comme une paire d'ions intime ou une paire d'ions séparée par une molécule de solvant, voire plusieurs. Cette paire d'ions transfère un proton au solvant (E1), fixe une molécule de solvant par l'arrière ou par l'avant (S_N1, avec perte de contrôle stéréochimique mais rarement racémisation complète), subit une réassociation pour redonner l'halogénure de départ (parfois avec racémisation partielle de l'halogénure) ou subit un réarrangement de Wagner-Meerwein (si un cation plus stable est ainsi obtenu). Le solvant protique polaire extrait l'anion du substrat. Il masque aussi le nucléophile, en formant des ponts d'hydrogène avec lui : il favorise ainsi les processus d'ordre un. A l'opposé, les meilleurs nucléophiles étant souvent des anions, un solvant permettant d'obtenir un « anion nu » (acétone, DMSO, DMF...) favorise les processus d'ordre deux. Il faut donc toujours préciser la nature du solvant pour discuter des réactions des halogénures d'alkyle.

7. Réactions compétitives

De manière générale, les quatre chemins réactionnels possibles S_N2, E2, S_N1, E1 sont en compétition. Si, pour des raisons de simplicité, on se limite à discuter les cinétiques initiales, on écrit :

$$V_i = k_{S_N2} C^{\circ}_{\text{nucléophile}} C^{\circ}_{\text{substrat}} + k_{E2} C^{\circ}_{\text{base}} C^{\circ}_{\text{substrat}} + k_{S_N1} C^{\circ}_{\text{substrat}} + k_{E1} C^{\circ}_{\text{substrat}}$$

où V_i est la vitesse initiale de disparition de l'halogénure d'alkyle (en moles par litre de solution et par seconde) et C° les concentrations initiales. Remarquons que, pour la S_N2,

c'est le caractère *nucléophile* du partenaire qui importe, tandis que pour la E2, c'est son caractère *basique* qui compte. Cette équation peut se réécrire :

$$V_i = C^{\circ}_{\text{substrat}} (k_{S_N2} C^{\circ}_{\text{nucléophile}} + k_{E2} C^{\circ}_{\text{base}} + k_{S_N1} + k_{E1})$$

Elle présente un bilan de matière. On peut la modéliser par le delta d'un fleuve. Le débit global du fleuve est la somme des débits dans chaque bras du delta (figure 3)

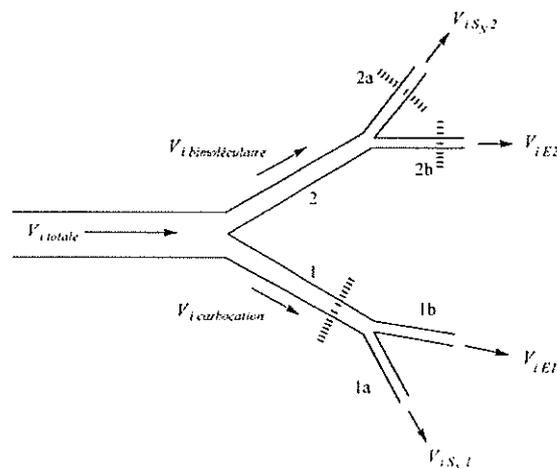


Figure 3 : modèle du delta d'un fleuve pour illustrer la compétition entre S_N2, E2, S_N1, et E1. Les traits hachurés suggèrent les principaux sites où le débit de transformation peut être modulé

Ce modèle permet de lier les rendements en produits aux vitesses de réaction. Supposons, par exemple, que les processus d'ordre 2 (bief 2 du delta) soient neuf fois plus rapides que les processus d'ordre un (bief 1 du delta) :

$$(k_{S_N2} C^{\circ}_{\text{nucléophile}} + k_{E2} C^{\circ}_{\text{base}}) = 9 (k_{S_N1} + k_{E1})$$

Dans ce cas, si le débit global (V_i) était d'une millimole par litre et par seconde, 0,9 millimole par litre et par seconde transiterait par le bief 2 et 0,1 par le bief 1. Après une seconde, on trouverait 0,9 millimole de produits issus des processus d'ordre deux et 0,1 millimole des produits issus des processus d'ordre un. Après deux secondes, ces chiffres deviendraient 1,8 et 0,2 millimoles, après trois secondes 2,7 et 0,3 millimoles et ainsi de suite. A tout instant, en cinétique initiale, on obtient neuf fois plus de produits issus de collisions bimoléculaires que de produits issus d'une espèce cationoïde. *Le rapport des débits est aussi le rapport des rendements.* Les traits hachurés de la figure montrent les sites clés où on peut éventuellement régler les débits. Si on choisit un solvant peu polaire et aprotique, le bief 1 est fermé. Si le bief 2 est ouvert, tout le flux passe par là. Si le bief 2 est lui aussi fermé, il n'y a pas de réaction.

Le comportement du chlorure de *t*-butyle illustre le modèle (tableau 3, partie supérieure).

Dans tous les cas, le bief 2a (S_N2) reste fermé, à cause de l'encombrement stérique.

(i) Le chlorure de *t*-butyle subit une E1 et une S_N1 par solvolysse dans les mélanges éthanol/eau à 25°C. Le bief 1 est ouvert. Les biefs 2a et 2b sont fermés (encombrement stérique du substrat, d'une part, et absence de base forte, d'autre part).

9. Quelques règles simples

Règle 1 : bilan de masse. Tous les halogénures d'alkyle disposant d'un hydrogène sur le carbone β donnent, s'ils réagissent, un mélange d'alcène(s) et de produit(s) de substitution. C'est vrai pour la solvolysé et pour les réactions bimoléculaires avec un nucléophile basique. Parfois, un de ces deux types de produits domine largement. Les halogénures de 1- et 2-adamantyle illustrent un cas particulier : leur squelette est incompatible avec l'apparition d'une double liaison.



Chlorure de 1-adamantyle

Chlorure de 2-adamantyle

Figure 5 : exemples d'halogénures d'adamantyle

Règle 2 : obtention d'un ion carbénium. L'accès à un ion carbénium à partir d'un halogénure d'alkyle nécessite à la fois un substrat et un solvant adéquats. Les substrats les plus favorables sont les halogénures allyliques, benzyliques, les α -halogénoalkyléthers ($RR'C(X)OR''$), les halogénures tertiaires. Le solvant doit être polaire protique. Dans bien des cas, ce qu'on a coutume d'appeler « ion carbénium » est une paire d'ions.

Règle 3 : effet stérique. La S_N2 est impossible sur un substrat tertiaire : un nucléophile basique provoque une E2. L'encombrement stérique en β par rapport au carbone porteur de l'halogène favorise la E2 par rapport à la S_N2 .

Règle 4 : effet des concentrations. Même dans un solvant protique polaire, la solvolysé spontanée peut passer inaperçue en présence d'une concentration élevée d'un bon nucléophile ou d'une base forte. Les processus bimoléculaires peuvent être beaucoup plus rapides que la solvolysé, dans ces conditions.

10. Règle de Zaitsev

Cette règle, présentée dans tous les manuels de chimie organique, n'a qu'un intérêt limité. Elle indique que l'alcène qui est formé en majorité est celui dont la double liaison est la plus substituée. On observe surtout que, quand l'élimination peut donner plusieurs oléfines isomères, un mélange est obtenu (tableaux 1 et 6). Le problème de la stéréoisomérisé *cis-trans* vient souvent se superposer à celui de la régiochimie de l'élimination. La nature exacte de la base et du squelette carboné compte aussi, comme illustré dans le tableau 6. De façon générale, les halogénures d'alkyle ont tendance, à la fois en solvolysé et en E2, à donner les oléfines thermodynamiquement les plus stables.

R = CH ₃	R = C ₂ H ₅	R = (CH ₃) ₂ CH	R = (CH ₃) ₃ C
(a) + (b) = ca. 82 %	(a) + (b) = ca. 73 %	(a) + (b) = 63 %	(a) + (b) = 68 %
(a)/(b) = 30/70	(a)/(b) = 50/50	(a)/(b) = 54/46	(a)/(b) = 86/14

Tableau 6 : rendements en oléfines et rapport des rendements (oléfines disubstituées (a)/ oléfines trisubstituées (b)), en fonction du volume du groupe R. [10]

11. Effet de la température

En solution, l'effet de la température sur la compétition substitution-élimination est marginal car la gamme de températures pratiquement accessibles est limitée (273 K-373 K). Par exemple, le bromure d'isopropyle, traité par l'éthoxyde de sodium 1M dans l'éthanol, donne 64% de propène à 25°C et 73% à 55°C [11].

12. Esters d'acides sulfoniques

Ces esters, par exemple, les tosylates d'alkyle (*para* toluènesulfonates d'alkyle $ROSO_2C_6H_4-p-CH_3$) ont été aussi étudiés que les halogénures correspondants, au point que le groupe tosylo est parfois appelé « pseudo-halogène ». Ils n'ont pas été considérés dans les exemples cités ici, pour ne pas alourdir la discussion. Ils se comportent, dans les grandes lignes, comme les halogénures.

13. Conclusion

Cette communication a pour but de montrer la complexité de la compétition S_N1 , E1, S_N2 E2 et de tracer quelques pistes pédagogiques dans la présentation de ce thème. Les points principaux à souligner sont les suivants :

- les chemins réactionnels ne s'excluent pas mutuellement : ils peuvent se dérouler en compétition dans le même réacteur ;
- au point de vue préparatif, on préfère en général une S_N2 ou une E2, de stéréochimie contrôlable ;
- le solvant est un partenaire essentiel. Peu de manuels insistent sur l'importance d'un solvant protique polaire dans les processus d'ordre un ;
- quand la solvolysé est présente, une concentration élevée en nucléophile ajouté (ou en base) est essentielle pour orienter la compétition vers les processus d'ordre deux. Dans la pratique, même dans les études de solvolysé, on introduit un équivalent de base pour éviter les réactions secondaires induites par la catalyse acide (isomérisation des oléfines, élimination des alcools, décomposition des éthers...). Cette faible concentration en base ne perturbe pas la cinétique, si la solvolysé est rapide. L'importance de la concentration en base (ou nucléophile) ajoutée dans le solvant n'est pas suffisamment soulignée.
- Seulement trois règles semblent solides : (i) l'élimination est difficile pour les halogénures primaires $C_nH_{2n-1}X$, sans ramification en bêta ; (ii) les ions carbéniums primaires $C_nH_{2n-1}CH_2^+$ ne sont pas accessibles par simple solvolysé ; (iii) il n'y a jamais de S_N2 sur un substrat tertiaire.

1 J. Hine, "Physical Organic Chemistry" (2^e édition), 2a, McGraw-Hill, New York, 1962, p. 203.
 2 K. R. Brower, J. S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 3396.
 3 R. A. Bartsch, G. M. Pruss, D. M. Cook, R. L. Buswell, B. A. Bushaw, K. E. Wieggers, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 6745.
 4 S. A. Leone, J. D. Davis, *J. Chem. Educ.* 1992, 69, 1173.
 5 A. Streitwiser Jr., "Solvolytic Displacement Reactions", Ed. McGraw-Hill, New York, 1962, p. 35-36.

M. L. Dahr, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1948, 2665.
 J. F. Bunnett, C. A. Migdal, *J. Org. Chem.* 1989, 54, 3037.
 R. A. Bartsch, K. E. Wieggers, D. M. Guritz, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 430.
 G. M. Fraser, H. M. R. Hoffmann, *J. Chem. Soc.* (B) 1967, 425.
 H. C. Brown, I. Moritani, M. Nakagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 2190.
 V. L. Shiner Jr., M. J. Boskin, M. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 5525.