

Corrigé exercice 22

MÉCANISME S_N2

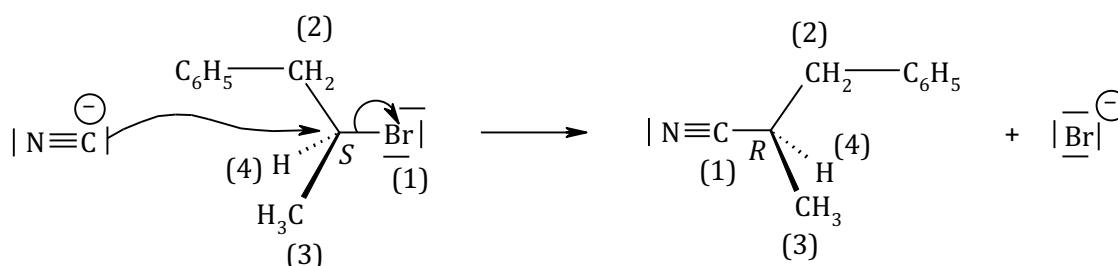
1) Inversion de Walden

La loi de vitesse indiquée suggère un mécanisme S_N2 non renversable. On aurait pu le prévoir, car à chaque fois intervient un **très bon nucléophile** sur un halogénoalcane secondaire ; le mécanisme S_N2 est donc plus rapide que S_N1, le carbocation n'a pas le temps de se former.

Les ions cyanure et acétylure étant très mauvais nucléofuges, la réaction n'est pas renversable.

On écrit soigneusement les mécanismes demandés **pour bien montrer l'inversion de Walden**. Pour cela, il est recommandé d'écrire la liaison C – X dans le plan de la feuille et non pas sur un tiret ou un coin de la représentation de Cram.

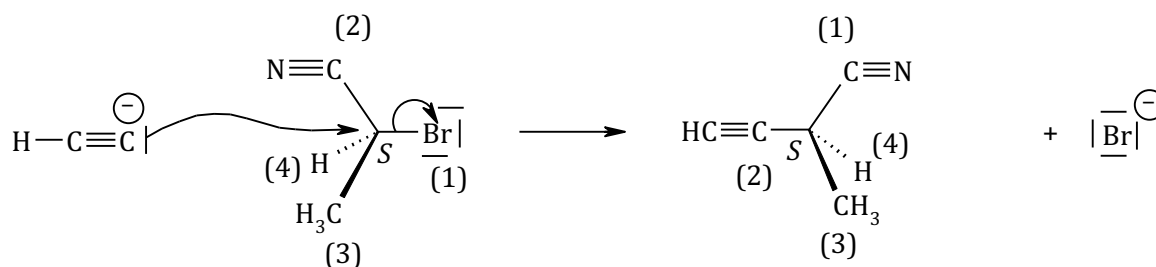
a)



Entre parenthèses sont indiqués les ordres de priorité CIP. On constate que, dans cet exemple, le groupe entrant prend la même priorité qu'avait le groupe partant dans la molécule initiale. L'inversion de Walden entraîne donc ici également une inversion de descripteur stéréochimique.

Remarque : Le mécanisme S_N2 étant stéréospécifique ; on peut affirmer sans réécrire le mécanisme que puisque le réactif S donne un produit R, alors la réaction sur le réactif R donnerait le produit S.

b)



Ici, le groupe entrant n'a pas la même priorité que le groupe partant : l'inversion de configuration n'entraîne pas de changement de descripteur.

Remarque : Le mécanisme S_N2 étant stéréospécifique, on peut affirmer sans réécrire le mécanisme que puisque le réactif S donne un produit S, alors la réaction sur le réactif R donnerait le produit R.

2) Vitesse des réactions par mécanisme S_N2

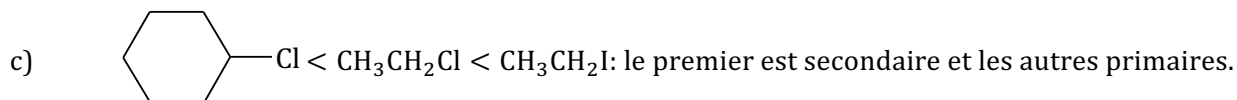
Pour un nucléophile donné, la vitesse du mécanisme S_N2 est d'autant plus élevée que l'encombrement stérique du substrat est faible et que le groupe partant est polarisable.

Les classements ci-dessous sont les ordres croissants de réactivité :

a) (CH₃)₂CHBr < CH₃CH₂Br < CH₃Br, en raison de la classe.

b) (CH₃)₂CHCl < (CH₃)₂CHCH₂Cl < (CH₃)₂CHCH₂CH₂Cl : le premier est secondaire ; le second est primaire mais a un méthyle sur le carbone en β ; quant au troisième, le méthyle est très éloigné (carbone en γ). Le mécanisme S_N2 est d'autant plus lent que l'encombrement stérique est proche du

carbone électrophile.



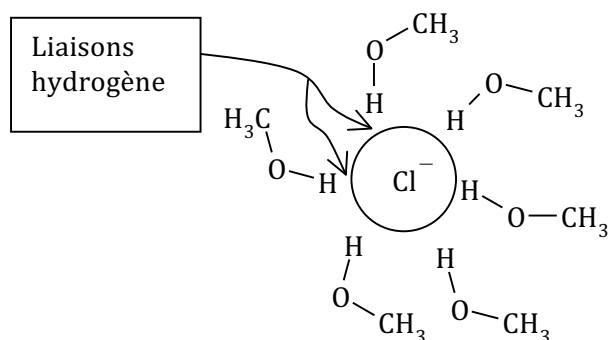
Pour comparer le deuxième et le troisième, il faut se rappeler que la liaison carbone-iodure est beaucoup plus polarisable que la liaison carbone-chlore d'où une meilleure réactivité : **l'ion iodure est un meilleur nucléofuge que l'ion chlorure.**

d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br} < (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_2\text{Br} < (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$: le premier est secondaire, les autres primaires avec un éthyle ou un méthyle sur le carbone en β ; ce classement reflète à nouveau l'encombrement stérique au voisinage de l'atome de carbone électrophile.

3) Réactivité relative des nucléophiles dans deux solvants

Dans le méthanol :

Le méthanol est un solvant polaire, dissociant et **protique**. Il est capable de donner des **liaisons hydrogène**, donc de **solvater efficacement les anions**.



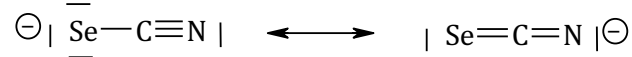
L'ion bromure Br^- est plus gros que l'ion chlorure Cl^- . Pourtant, il porte la même charge que lui. Si on assimile les anions à des sphères, on en déduit que la charge surfacique de l'ion Br^- est plus faible que celle de l'ion Cl^- (la charge est plus localisée dans l'ion Cl^- et plus « diluée » dans l'ion Br^-). Par conséquent, les molécules de méthanol sont moins fortement liées par les liaisons hydrogène à Br^- qu'à Cl^- : **l'ion bromure est moins bien solvato que l'ion chlorure.**

Or **la solvation diminue la nucléophilie**. Ceci est dû au fait que les molécules de solvant agissent comme une cage, en masquant la charge de l'anion et en gênant l'approche de l'électrophile.

L'ion Br^- est donc **plus nucléophile** que Cl^- **dans le méthanol.**

Cas de l'ion SeCN^- :

Écrivons sa structure de Lewis :

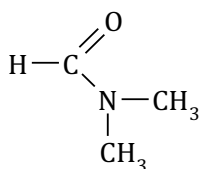


La forme de droite est un peu plus représentative de la molécule, car l'azote est légèrement plus électro-négatif que le sélénium. Néanmoins, les deux formes ont de l'importance, ce qui indique que la charge négative **se répartit sur deux atomes** dans l'hybride de résonance (ion ambidenté). Dans ce cas, la solvation par liaison hydrogène est donc beaucoup moins efficace que dans le cas de Br^- ou Cl^- , où la charge était concentrée sur un seul atome.

SeCN^- est donc **beaucoup plus nucléophile** que Br^- et Cl^- **dans le méthanol.**

Dans le DMF :

Le DMF, diméthylformamide, ou diméthylméthanamide, est un solvant très polaire mais **aprotique**. De par sa polarité, il est capable de dissoudre les composés ioniques et les molécules polaires, mais il ne donne pas lieu à des liaisons hydrogène.



le DMF

Comme il n'y a pas de liaison hydrogène, la solvataion des anions est considérablement moins efficace que dans le cas du méthanol. Les nucléophiles ne sont pas masqués par une cage de molécules de solvant fortement liées, ils sont pour ainsi dire laissés à nu. On dit dans ce cas que le solvant **exalte la nucléophilie**.

Ainsi, **les constantes cinétiques que propose le tableau sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur dans le DMF par rapport au méthanol**.

On remarque également que la nature du nucléophile importe alors peu : du moment qu'il s'agit d'un anion, il réagit à peu près à la même vitesse dans tous les cas. On constate même une inversion par rapport au cas du méthanol : Cl^- ayant une charge surfacique plus importante, il réagit deux fois plus vite que Br^- .

Retenez que le DMF est un solvant de choix pour réaliser des substitutions nucléophiles par mécanisme $\text{S}_\text{N}2$. C'est également le cas pour le DMSO (diméthylsulfoxyde), l'HMPT (hexaméthylphosphorotriamide), l'acétone... qui sont tous polaires et **aprotiques**.