

## Corrigé exercice 23

### MÉCANISME S<sub>N</sub>2

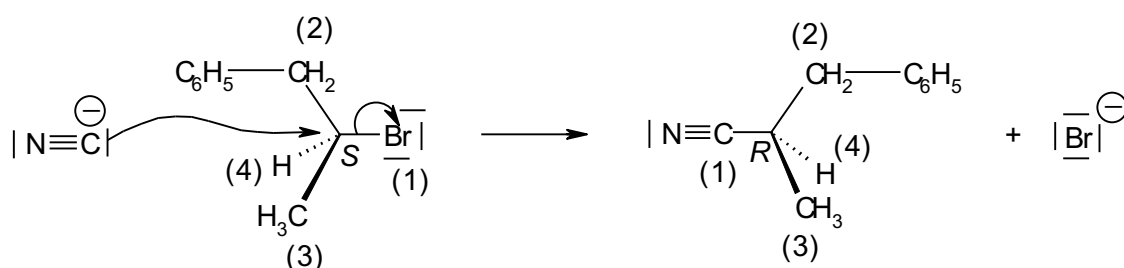
#### 1) Inversion de Walden

La loi de vitesse indiquée suggère un mécanisme S<sub>N</sub>2 non renversible. On aurait pu le prévoir, car à chaque fois intervient un **très bon nucléophile** sur un halogénoalcane secondaire ; le mécanisme S<sub>N</sub>2 est donc plus rapide que S<sub>N</sub>1, le carbocation n'a pas le temps de se former.

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

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.

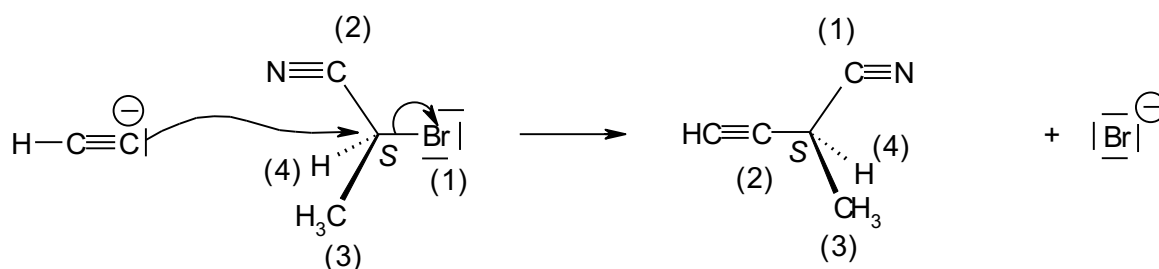
a)



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<sub>N</sub>2 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<sub>N</sub>2 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<sub>N</sub>2

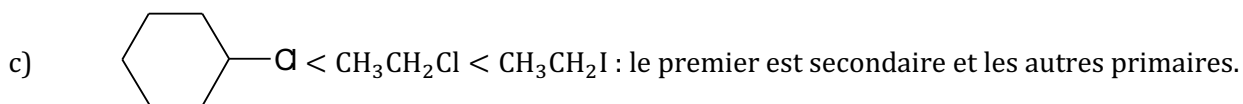
Pour un nucléophile donné, la vitesse du mécanisme S<sub>N</sub>2 est d'autant plus élevée que l'encombrement stérique du substrat est faible et que le groupe partant est polarisable.

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

a) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHBr < CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br < CH<sub>3</sub>Br, en raison de la classe.

b) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCl < (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>Cl < (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl : le premier est secondaire ; le second est primaire mais a un groupe méthyle sur le carbone en β ; quant au troisième, le groupe méthyle est très éloigné (carbone en γ). Le mécanisme S<sub>N</sub>2 est d'autant plus lent que l'encombrement stérique est

proche de l'atome de carbone électrophile.



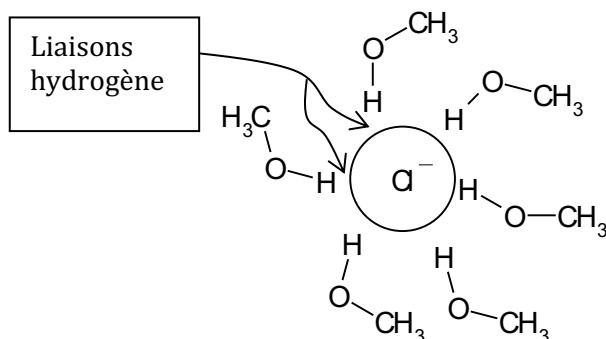
Pour comparer le deuxième et le troisième, il faut se rappeler que la liaison carbone-iodure est beaucoup plus polarisable que la liaison carbone-chlore d'où une meilleure réactivité : **l'ion iodure est un meilleur nucléofuge que l'ion chlorure.**

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  $\beta$  ; 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**.



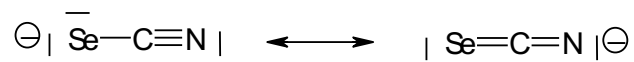
L'ion bromure  $\text{Br}^-$  est plus gros que l'ion chlorure  $\text{Cl}^-$ . Pourtant, il porte la même charge que lui. Si on assimile les anions à des sphères, on en déduit que la charge surfacique de l'ion  $\text{Br}^-$  est plus faible que celle de l'ion  $\text{Cl}^-$  (la charge est plus localisée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

Or la **solvatation 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  $\text{Br}^-$  est donc **plus nucléophile** que  $\text{Cl}^-$  **dans le méthanol.**

Cas de l'ion  $\text{SeCN}^-$  :

Écrivons sa structure de Lewis :

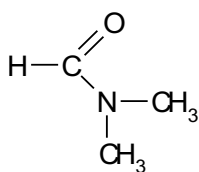


La formule de droite est peut-être un peu plus représentative de la molécule, car l'azote est légèrement plus électronégatif que le sélénium. Néanmoins, les deux formules ont de l'importance dans la description de l'ion réel, ce qui indique que la charge négative **se répartit sur deux atomes** dans cet ion. Dans ce cas, la solvatation par liaison hydrogène est donc beaucoup moins efficace que dans le cas de  $\text{Br}^-$  ou  $\text{Cl}^-$ , où la charge était concentrée sur un seul atome.

$\text{SeCN}^-$  est donc **beaucoup plus nucléophile** que  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$  **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 :  $\text{Cl}^-$  ayant une charge surfacique plus importante, il réagit deux fois plus vite que  $\text{Br}^-$ .

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**.