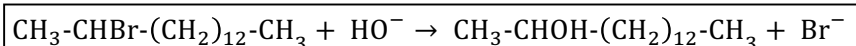


## Corrigé exercice 24

### MÉCANISMES SIMULTANÉS

1) L'énoncé signale que la température est assez basse pour qu'on puisse négliger la formation d'alcènes. On considère donc qu'il n'y a pas d'élimination et uniquement une **substitution nucléophile**, d'équation :



2) Mélange initial : soit  $C$  la concentration massique totale de 2-bromopentadécane. Soient  $\rho_i$  le taux d'énantiomère  $S$  et  $(1 - \rho_i)$  le taux d'énantiomère  $R$  (de pouvoir rotatoire spécifique  $-36,0^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1}$ , opposé à celui du  $S$ ).

On applique la **loi de Biot** et son **additivité**, afin d'exprimer le pouvoir rotatoire mesuré :

$$\alpha_i = (+36,0^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1})\ell(\rho_i C) + (-36,0^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1})\ell(1 - \rho_i)C$$

$\ell$  désigne la longueur optique de la cuve.

Le pouvoir rotatoire spécifique du mélange initial est défini par  $[\alpha]_i = \frac{\alpha_i}{\ell C}$  donc :

$$[\alpha]_i = +30,0^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1} = (+36,0^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1})\rho_i + (-36,0^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1})(1 - \rho_i)$$

D'où :

$$30,0 = -36,0 + 2 \times 36,0 \rho_i$$

$$\rho_i = \frac{66,0}{72,0} = 0,92$$

Mélange initial : 92% de  $S$  et 8% de  $R$ .

Mélange final : soit  $C$  la concentration massique totale de pentadécane-2-ol.

Soient  $\rho_f$  le taux d'énantiomère  $S$  et  $(1 - \rho_f)$  le taux d'énantiomère  $R$ .

On applique la **loi de Biot** et son **additivité**, afin d'exprimer le pouvoir rotatoire mesuré :

$$\alpha_f = (+10,3^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1})\ell(\rho_f C) + (-10,3^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1})\ell(1 - \rho_f)C$$

Le pouvoir rotatoire spécifique du mélange final est défini par  $[\alpha]_f = \frac{\alpha_f}{\ell C}$ , donc :

$$[\alpha]_f = -5,95^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1} = (+10,3^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1})\rho_f + (-10,3^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1})(1 - \rho_f)$$

D'où :

$$-5,95 = -10,3 + 2 \times 10,3 \rho_f$$

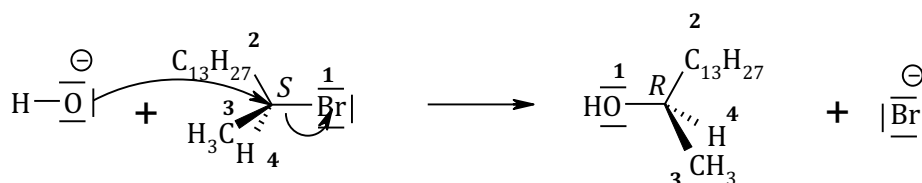
$$\rho_f = \frac{4,35}{20,6} = 0,21$$

Mélange final : 21% de  $S$  et 79% de  $R$ .

3) D'après l'équation du 1), la réaction est une substitution nucléophile.

L'halogénoalcane étant secondaire, le mécanisme peut a priori être  $S_N1$  ou bien  $S_N2$ .

Le mécanisme  $S_N2$  conduit à une **inversion de Walden**. On l'écrit par exemple sur l'énantiomère  $S$  :

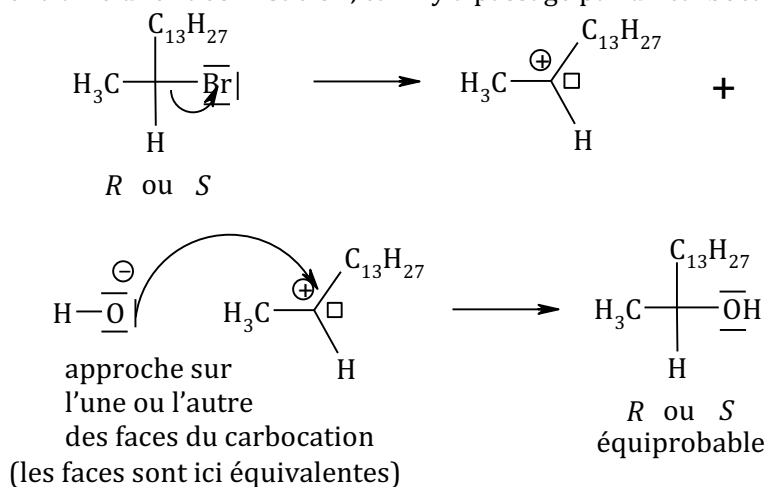


On vérifie que les ordres de priorité ne sont pas modifiés, il y a donc également une inversion de

descripteur. Le mécanisme étant énantiospécifique, la réaction sur l'énantiomère *R* fournirait de même l'alcool de configuration *S*.

Par conséquent, si ce mécanisme était seul à se produire, on retrouverait dans les produits les proportions inverses de celles des réactifs, à savoir 92% d'alcool *R* et 8% de *S*, ce qui n'est pas le cas.

Le mécanisme  $S_N1$  entraîne une **racémisation**, car il y a passage par un carbocation plan :



Si ce mécanisme était seul à se produire, on obtiendrait 50% d'alcool *R*, et 50% d'alcool *S* (indépendamment de la composition du mélange initial), ce qui n'est pas le cas.

Le pourcentage d'alcool *R* étant compris entre 50 et 91,7%, on en déduit que le mécanisme ne peut être uniquement  $S_N2$  ni uniquement  $S_N1$ .

On peut en déduire qu'il se produit un mécanisme intermédiaire entre  $S_N2$  et  $S_N1$  : le carbocation commence à se former, et le nucléophile approche à un moment plus ou moins avancé lors de cette formation.

Tout se passe comme si une partie des substitutions se déroulaient selon le mécanisme  $S_N2$ , et une autre partie selon le mécanisme  $S_N1$ . C'est cette modélisation que l'on envisage dans la question suivante.

- 4) Soit  $n$  la quantité de matière totale de bromoalcane initial et d'alcool final.
- La quantité  $n \times p$  subit la racémisation, et conduit à  $\frac{1}{2}np$  moles d'alcool *S* et  $\frac{1}{2}np$  moles d'alcool *R*.
  - La quantité  $n \times (1 - p)$  subit une inversion : les  $n_{Ri}(1 - p)$  donnent l'alcool *S* et les  $n_{Si}(1 - p)$  donnent l'alcool *R*.

On obtient donc une quantité d'alcool *S* égale à :

$$n_{Sf} = \frac{1}{2}np + n_{Ri}(1 - p)$$

$$\%S_f = \frac{1}{2}p + \%R_i(1 - p)$$

$$0,21 = \frac{p}{2} + 0,08(1 - p)$$

$$0,13 = 0,42p$$

Le taux de racémisation est donc de  $p = 0,31 = 31\%$  et le taux d'inversion de 69%.

- 5) On peut jouer sur deux facteurs essentiels :

- **la concentration d'hydroxyde de sodium.** On sait que celle-ci n'a aucune influence sur la vitesse du mécanisme  $S_N1$ . En revanche, elle intervient à l'ordre partiel 1 dans la vitesse de  $S_N2$ , donc :

en augmentant la concentration en hydroxyde de sodium, on favorise l'inversion.

- **la nature du solvant.** La présence d'un solvant protique et dissociant favorise la formation des ions. Lors de la formation du carbocation (étape cinétiquement déterminante de  $S_N1$ ), l'état de transition qui y conduit est stabilisé par le solvant alors que le réactif est peu affecté. L'énergie d'activation est donc abaissée et la réaction est plus rapide.

Au contraire, un solvant protique solvate fortement l'ion hydroxyde par liaisons hydrogène ; comme l'état de transition de  $S_N2$  est moins ionique, il est moins affecté et l'énergie d'activation de l'étape unique de  $S_N2$  est augmentée. Le mécanisme  $S_N2$  est donc ralenti par un solvant protique.

Un solvant aprotique laisse en revanche le nucléophile à nu ce qui **exalte la nucléophilie** par rapport à un solvant protique. De plus, la formation des carbocations n'est pas spécialement favorisée dans un tel solvant.

Par conséquent, on choisira un solvant aprotique pour favoriser l'inversion.
--