

### 8.2.3 Substitution nucléophile monomoléculaire : passage du 2-méthylpropan-2-ol au 2-chloro-2-méthylpropane

Durée de l'expérience : < 20'

Réactifs : • 2-méthylpropan-2-ol (ou tert-butanol ou alcool tert-butylique)  
• acide chlorhydrique concentré 30 à 36 % (HCl)  
• hydrogénocarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ) à 5 % dans l'eau  
• sulfate de magnésium anhydre ( $\text{MgSO}_4$ )  
• nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) à 2 % dans l'éthanol

Dangers et sécurité : acide chlorhydrique concentré (Corrosif), 2-méthylpropan-2-ol (Nocif et Facilement inflammable) : porter des gants et des lunettes, travailler sous la hotte.

Matériel : • 1 erlenmeyer de 100 mL muni d'un bouchon transpercé par une pipette de verre ouverte aux 2 extrémités (réfrigérant à air),  
• 1 support + pince et noix, 1 agitateur magnétique,  
• 1 ampoule à décanter sur support, 1 entonnoir + papier filtre,  
• éprouvettes de 10 et 25 mL, 1 autre erlenmeyer de 100 mL sec,  
• 1 coupelle, tubes à essais, béchers, pipettes Pasteur, papier pH.

Mode opératoire :

Synthèse du 2-chloro-2-méthylpropane :

Fixer l'erlenmeyer sur un support. Sous la hotte, y introduire successivement 10 mL de 2-méthylpropan-2-ol et 25 mL d'acide chlorhydrique concentré. Boucher l'erlenmeyer avec le bouchon transpercé (réfrigérant à air) et agiter vigoureusement pendant environ 2 minutes puis doucement une dizaine de minutes au total.

Récupérer le barreau aimanté et toujours sous la hotte, transvaser le mélange obtenu dans l'ampoule à décanter. Éliminer la phase aqueuse inférieure blanche opaque. Laver rapidement la phase organique restante avec 10 mL d'une solution d'hydrogencarbonate de sodium à environ 5 % (5 g de  $\text{NaHCO}_3$  dans 100 mL d'eau). Agiter et dégazer le dioxyde de carbone. Après décantation, éliminer la phase aqueuse inférieure puis laver la phase organique avec 2 fois 10 mL d'eau. Récupérer la phase organique dans un flacon sec. La sécher en y ajoutant une spatule de sulfate de magnésium anhydre. Filtrer en récupérant le filtrat dans une éprouvette graduée. Calculer le rendement de la synthèse.

#### Tests :

- Dans une coupelle, placer environ 1 mL d'eau et quelques gouttes du liquide organique précédemment obtenu. Après une minute environ, vérifier à l'aide d'un papier pH que la solution est acide.
- Dans un tube à essais, introduire environ 2 mL de la solution alcoolique de nitrate d'argent à 2 % et quelques gouttes du liquide organique précédemment obtenu. Observer la formation d'un précipité blanc.

#### Remarques concernant l'expérience

- La température de fusion du 2-méthylpropan-2-ol vaut 25 °C. Il peut donc être nécessaire de le réchauffer légèrement pour le liquéfier et le prélever.
- Une agitation vigoureuse trop longue pourrait conduire à une perte de produit, ce dernier étant assez volatil ( $T_b = 51$  °C).
- L'hydrogencarbonate de sodium permet d'éliminer l'acide chlorhydrique dissous dans la phase organique à l'issue de la synthèse. On y observe la réaction acido-basique suivante, d'où le dégagement gazeux observé :

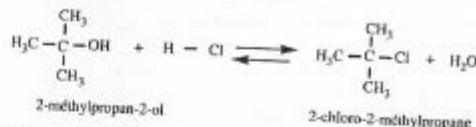


- Le lavage de la phase organique à l'eau permet d'éliminer l'alcool qui n'aurait pas réagi, ce dernier passant dans la phase aqueuse où il est soluble contrairement à l'halogénoalcane formé.
- Le 2-chloro-2-méthylpropane obtenu réagit (lentement) sur l'eau (voir exp. 2.2.6) ainsi que le met en évidence le test au papier pH. C'est pourquoi les lavages doivent être effectués rapidement, le produit récupéré dans un erlenmeyer sec puis séché sur  $\text{MgSO}_4$ .
- Il est possible de purifier le produit obtenu par distillation (doubler dans ce cas les quantités initiales de synthèse), ce qui permettrait en outre de caractériser le produit obtenu par sa température d'ébullition ( $T_b$  du 2-chloro-2-méthylpropane = 51 °C,  $T_b$  du 2-méthylpropan-ol = 82 °C).

## 8.2 Description et interprétation de quelques expériences

### Principe

La réaction mise en jeu au cours de la synthèse est :



Elle met en jeu une substitution nucléophile du groupe OH par l'ion chlorure.

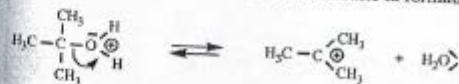
La réaction, lente et équilibrée, est favorisée dans le sens de la formation du dérivé halogéné lorsqu'on travaille avec un excès d'acide chlorhydrique (solution concentrée). Elle est au contraire favorisée dans le sens de la formation de l'alcool lorsqu'on travaille en présence d'un excès d'eau (ce qui est mis en évidence par le test au papier pH).

• L'alcool étant tertiaire, la réaction met en jeu un mécanisme de substitution nucléophile monomoléculaire ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ), en raison de la stabilisation relativement importante du carbocation tertiaire intermédiairement formé.

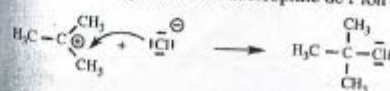
La première étape est une réaction acido-basique de protonation de la fonction alcool, ce qui a pour effet d'exalter le caractère nucléofuge du groupe hydroxyle :



L'étape cinétiquement déterminante est ensuite la formation du carbocation :



Et pour finir, il y a addition nucléophile de l'ion chlorure :



### Rendement

Le rendement de la synthèse correspond au rapport du nombre de moles de 2-chloro-2-méthylpropane obtenu sur le nombre de moles de 2-méthylpropan-2-ol initial.

**2-méthylpropan-2-ol** : – volume introduit :  $V_{R-OH} = 10 \text{ mL}$

– densité :  $d_{R-OH} = 0,79$  soit :  $\rho_{R-OH} = 0,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

– masse molaire :  $M_{R-OH} = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$- (n_{R-OH}) = \frac{m_{R-OH}}{M_{R-OH}} = \frac{\rho_{R-OH} V_{R-OH}}{M_{R-OH}} = \frac{0,79 \times 10}{74} = 0,1 \text{ mol}$$

**2-chloro-2-méthylpropane** : – volume récupéré :  $V_{R-Cl}$

– densité :  $d_{R-Cl} = 0,84$  soit :  $\rho_{R-Cl} = 0,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

– masse molaire :  $M_{R-Cl} = 92,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$- n_{R-Cl} = \frac{m_{R-Cl}}{M_{R-Cl}} = \frac{\rho_{R-Cl} V_{R-Cl}}{M_{R-Cl}} = \frac{0,84 \times V_{R-Cl}}{92,5}$$

*$n_{R-Cl} = 0,8 \text{ mol}$*

D'après l'équation bilan de la synthèse, une mole de 2-méthylpropan-2-ol conduisant à une mole de 2-chloro-2-méthylpropane, on attend au maximum une quantité de matière en dérivé chloré égale au nombre de moles initial en alcool, soit 0,1 mol, ce qui conduit à un rendement égal à (expérimentalement environ 70 %) :

$$R = \frac{(n_{R-Cl})_{\text{rép}}}{(n_{R-Cl})_{\text{max}}} \times 100 = \frac{(n_{R-Cl})_{\text{rép}}}{(n_{R-OH})_i} \times 100 = \frac{0,84 \times V_{R-Cl}}{92,5 \times 0,1} \times 100$$

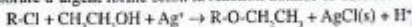
### Résultats des tests

• La réaction du 2-chloro-2-méthylpropane sur un excès d'eau conduit assez rapidement à la formation du 2-méthylpropan-2-ol par la réaction d'hydrolyse inverse à celle de la synthèse. Il y a donc formation d'acide chlorhydrique et le milieu devient acide.



L'étude cinétique de cette réaction d'hydrolyse peut être réalisée (voir exp. 2.2.6).

• En présence de nitrate d'argent et d'éthanol, on observe la formation d'un précipité blanc de chlorure d'argent formé selon la réaction donnée ci-dessous :



Cette réaction constitue un test qualitatif des chlorures d'alkyle et dépend en outre de la classe de l'halogénosulfure (voir fiche n° 9 chap.10) : la réaction est effectuée instantanée avec un chlorure d'alkyle tertiaire (comme c'est le cas ici), lente à température ambiante avec un chlorure d'alkyle secondaire et doit être effectuée à chaud avec un chlorure d'alkyle primaire.

Il s'agit à nouveau d'une substitution nucléophile dans laquelle l'ion  $Ag^+$ , acide de Lewis, se lie à l'atome de chlore, ce qui renforce le pouvoir nucléofuge de ce dernier :

