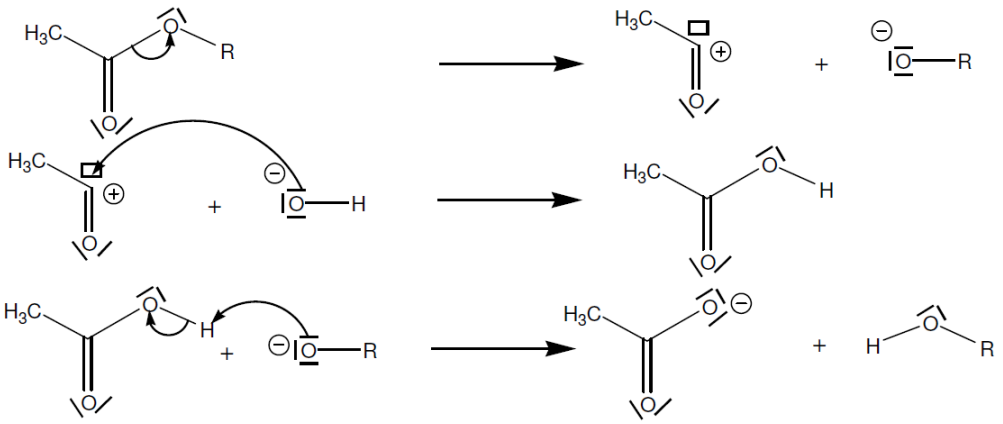
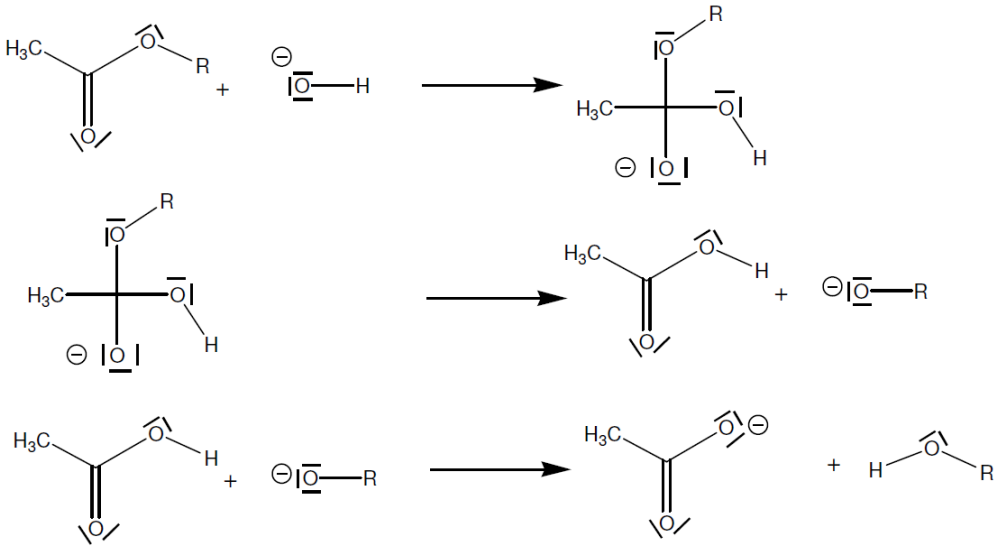
Quelques aspects de la réaction saponification

La réaction de saponification est l'hydrolyse basique des esters d'acides carboxyliques. On peut envisager quatre mécanismes réactionnels pour interpréter cette réaction. Les deux premiers font intervenir une coupure acyle CH_3CO-O, les deux autres une coupure alkyle O-R. Pour chacun de ces mécanismes, on supposera que la première étape est l'étape cinétiquement déterminante et on notera k la constante de vitesse de cette étape.

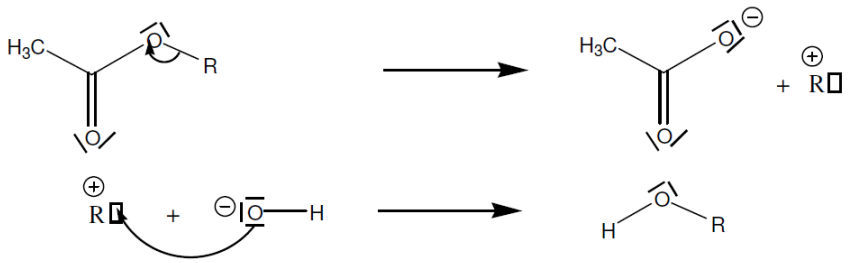
Mécanisme n°1 :



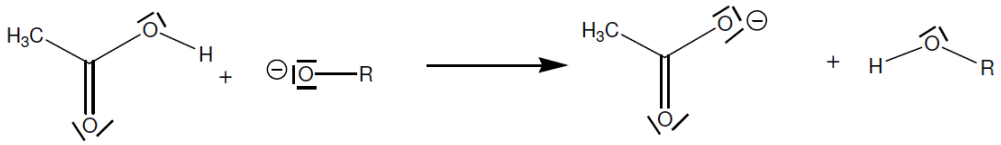
Mécanisme n°2 :



Mécanisme n°3 :



Mécanisme n°4 :

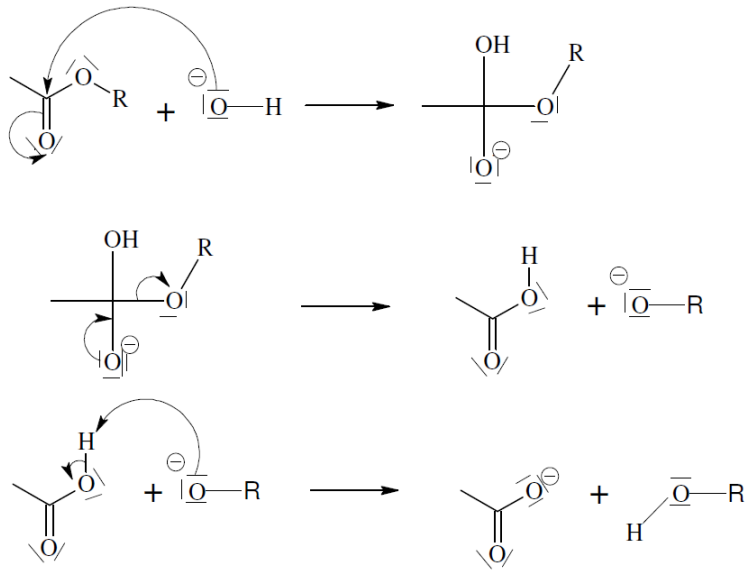


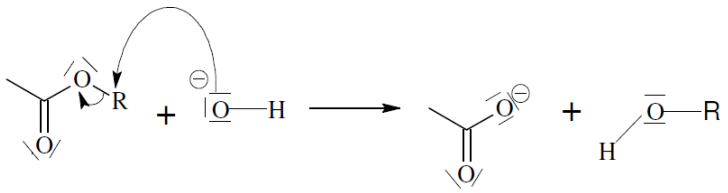
1. Écrire l'équation bilan de la réaction commune à ces quatre mécanismes.

Solution: CH_3-COOR + HO^- = CH_3-COO^- + ROH

2. Recopier sur la copie les mécanismes 2 et 4 et les compléter en représentant les flèches modélisant le déplacement des doublets électroniques.

Solution:





La bibliographie donne les constatations expérimentales suivantes :

– L'utilisation de $^{18}OH^-$ conduit à retrouver l'oxygène marqué (^{18}O) dans l'anion éthanoate et non dans l'alcool.

– La saponification des esters contenant un atome de carbone asymétrique dans le groupe noté R et lié à l'atome d'oxygène se fait avec rétention de configuration.

– L'ordre global de la réaction est 2 (1 pour l'ester, 1 pour la base).

3. Quel(s) mécanisme(s) est (sont) en accord avec la première constatation expérimentale ? Argumenter brièvement.

Solution: Le fait de marquer l'oxygène de OH^- et de le retrouver dans l'ion éthanoate permet de valider les mécanismes 1 et 2, qui présentent une addition de l'hydroxyde sur le carbone de l'ester. Dans les mécanismes 3 et 4, l'oxygène marqué se retrouverait dans l'alcool.

4. Que signifie ≪ avec rétention de configuration ≫ ?

Solution: La rétention de configuration signifie que le carbone asymétrique directement lié à l'oxygène, de configuration absolue R ou S, ne verra pas sa configuration changer au cours de la réaction. Ceci élimine la possibilité au cours du mécanisme de la formation du carbocation R^+ plan conduisant alors après réaction avec HO^- à un mélange racémique.

5. Quel(s) mécanisme(s) est (sont) en accord avec la deuxième constatation expérimentale ? Argumenter brièvement.

Solution: En accord avec la réponse 4, seuls les mécanismes 1 et 2 se font sans passage par un carbocation R^+. De plus, on élimine le mécanisme 4 car on a une SN2 entraînant une inversion de configuration (inversion de Walden).

6. Qu'est-ce que l'ordre global d'une réaction ?

Solution: L'ordre global d'une réaction est égal à la somme des ordres partiels des réactifs ou encore, pour un acte élémentaire, à sa molécularité.

7. Quel(s) mécanisme(s) est (sont) en accord avec la troisième constatation expérimentale ? Argumenter brièvement.

Solution: La 1ère étape étant cinétiquement déterminante et l'ordre global correspondant alors à sa molécularité, seuls les mécanismes n°2 et 4 sont bimoléculaires.

8. En conclusion, quel est le seul mécanisme qui satisfait aux constatations expérimentales.

Solution: Seul le mécanisme 2 satisfait finalement aux constatations expérimentales.