

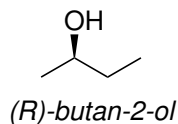
RÉACTIVITÉ DES ALCOOLS

Tester les bases

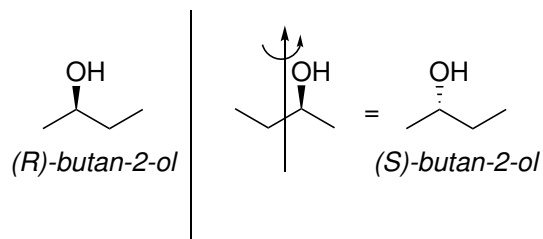
Exercice 1 : halogénéation d'un alcool

★☆☆

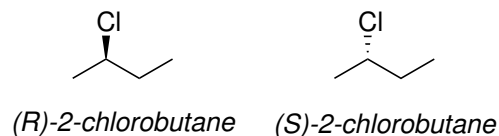
1. Le (R)-butan-2-ol est une molécule chirale car elle n'est pas superposable à son image par un miroir plan.



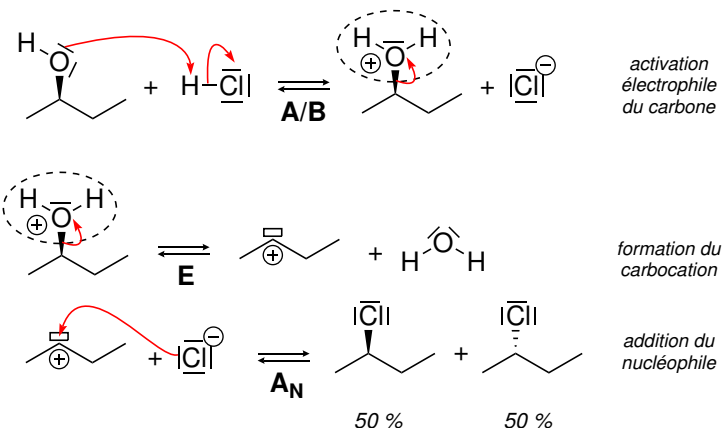
2. L'énantiomère du (R)-butan-2-ol s'obtient par représentation de l'image du (R)-butan-2-ol par un miroir plan. Le (S)-butan-2-ol est alors obtenu.



3. L'action de la solution d'acide chlorhydrique donne lieu à la formation du dérivé chloré correspondant. Les deux énantiomères sont obtenus.



4. Il s'agit d'un mécanisme de chloration après activation *in situ* de l'alcool en milieu acide. Puisque l'énoncé indique qu'un mélange est obtenu, cela signifie que l'étape de substitution est une S_N1 (deux étapes).

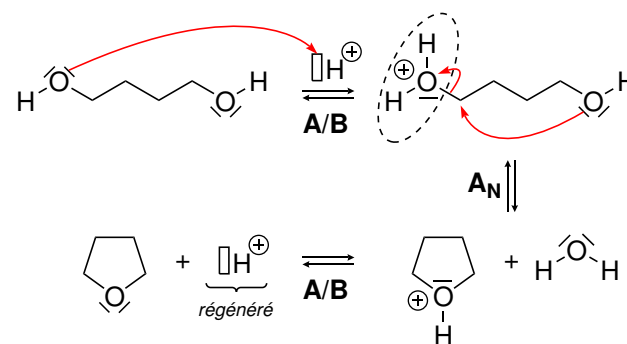


L'étape d'addition du nucléophile est **équiprobable** d'un côté comme de l'autre du carbocation. Les deux produits sont donc obtenus en égale proportions. Un **racémique** est obtenu : le mélange est donc **optiquement inactif**.

Exercice 2 : préparation du THF

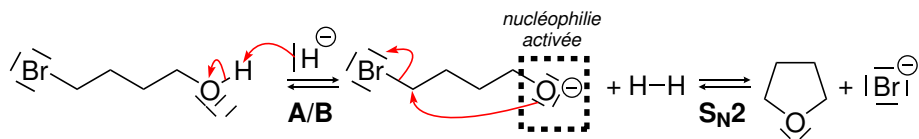
★☆☆

1. Pour la réaction i) :



2. L'hydruure de sodium comporte la liaison Na-H qui est très polarisée en faveur de l'hydrogène (en effet, $\chi_{\text{Na}} < \chi_{\text{H}}$). Ainsi, cette espèce donne volontiers l'ion hydruure H^- qui est très basique.

3. Pour la réaction ii) :

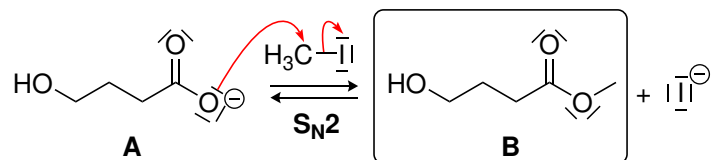


S'entraîner

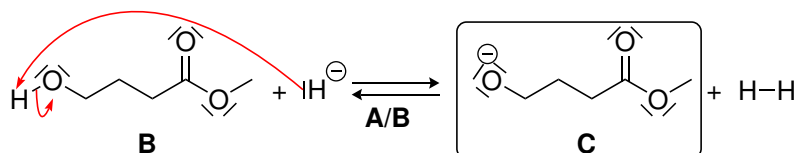
Exercice 3 : synthèse par la méthode de WILLIAMSON

★★☆

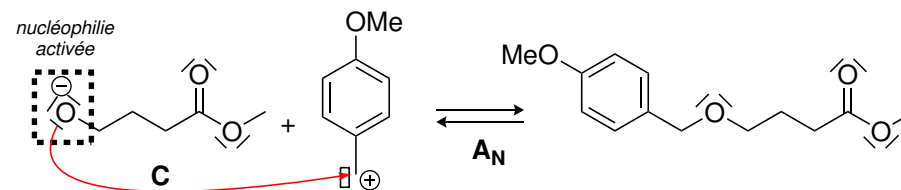
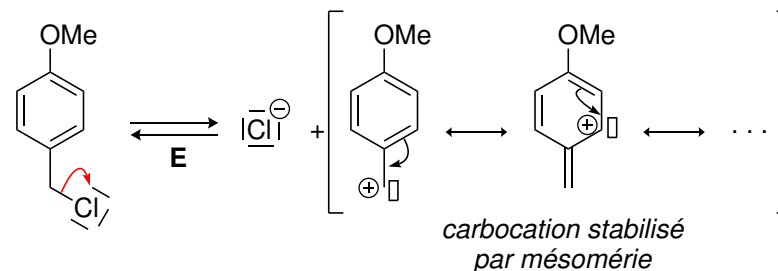
1. Une base faible est suffisante car l'acide carboxylique est un acide relativement faible ($pK_a \approx 5$). La soude NaOH est adaptée.
2. Il s'agit d'un mécanisme S_N2 car l'iodure de méthyle formerait un **carbocation nul-laire**, trop **peu stable** pour mener à un mécanisme de S_N1 .



3. Il s'agit d'une déprotonation. NaH est une base très forte ($pK_a \approx 35$), suffisamment pour déprotoner l'alcool dont le pK_a vaut 16-18.



4. L'alcoolate formé est nucléophile. Il peut donc agir dans le cadre d'une substitution nucléophile.

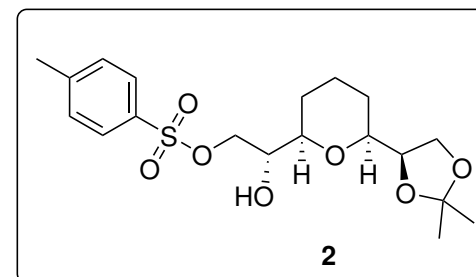


Le carbocation formé étant stabilisé par mésomérie, le mécanisme de S_N1 est plus probable. Par ailleurs, la suite réactionnelle est une réaction de WILLIAMSON : la nucléophilie de l'alcool a été exaltée afin de rendre possible la substitution nucléophile.

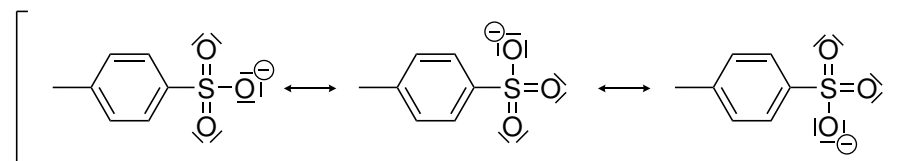
Exercice 4 : formation d'un époxyde

★★★

1. Le composé **2** est obtenu par réaction de l'alcool le plus dégagé sur le chlorure de to-syle. Un ester sulfonique est obtenu :

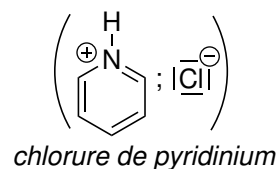


L'intérêt de cet étape est d'améliorer la nucléofugacité du groupe en formant un excellent groupement nucléofuge, car stabilisé par mésomérie :

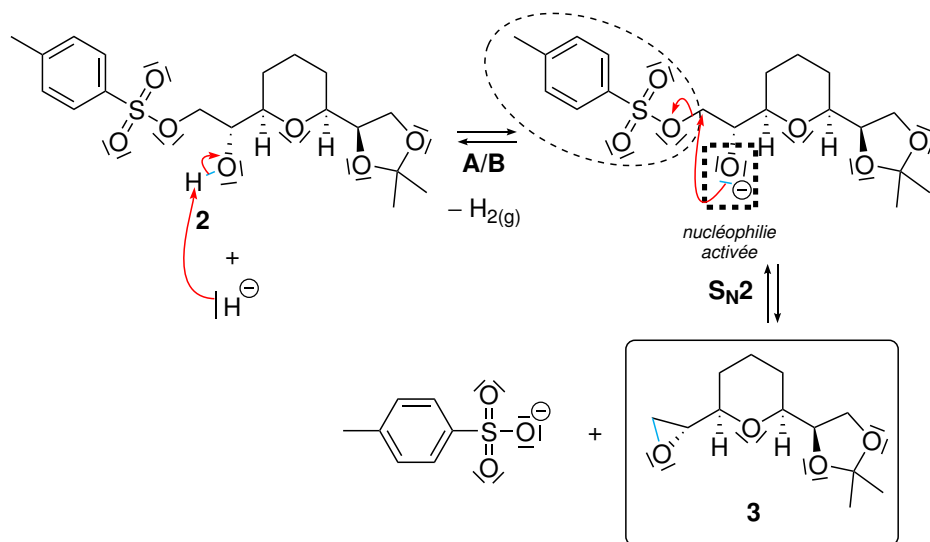


L'atome de carbone fonctionnel de la fonction alcool initiale se voit alors davantage électrophile.

L'intérêt d'ajouter la pyridine est de **capter le proton libéré** au cours de cette étape en formant un **chlorure de pyridinium, insoluble** en solvant organique (donc facilement récupérable par filtration) **sans risquer la formation de chlorure d'hydrogène $\text{HCl}_{(g)}$** , toxique.



2. Mécanisme pour l'étape 2 → 3 :



3. Le tétrahydrofurane est un solvant **polaire** (comme les produits à solubiliser) et **aprotique**. Cette dernière propriété est fondamentale pour l'utilisation de bases fortes comme NaH dans la mesure où la proticité fournirait des **protons acides**, qui seraient captés par la base. Celle-ci serait alors détruite. L'éthanol est un **solvant protique** : il **ne pourrait pas être utilisé** à la place du THF.

Approfondir

Exercice 5 : mécanisme réactionnel

★★★

