

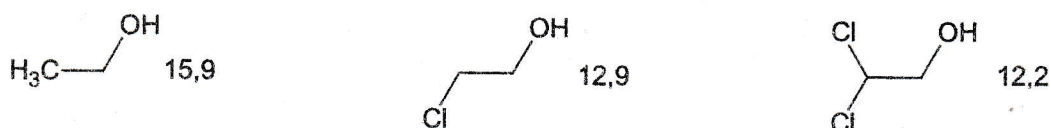
Série de TD N° 4 : Les alcools

Exercice 1 :

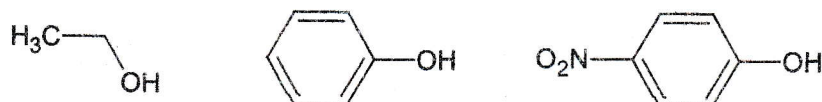
1) Comparer :

- a- Le caractère acide d'un alcool à celui de l'eau.
- b- Le caractère acide de l'éthanol à celui du tertibutanol.

2) Proposer une interprétation pour l'évolution du pK_a dans la série suivante :

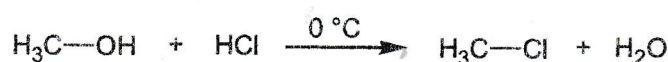
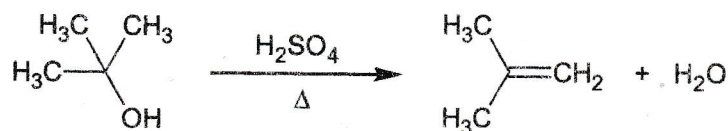


3) Attribuez les valeurs de pK_a suivantes : 7,2 ; 10,0 et 15,9 à chacun des alcools ou phénols suivants en justifiant la réponse.



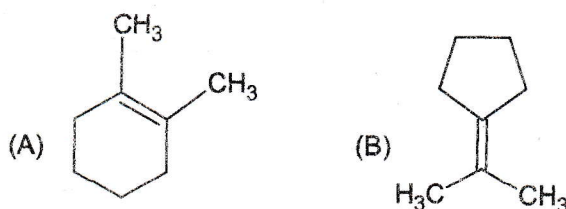
Exercice 2 :

Proposer un mécanisme pour les réactions suivantes :

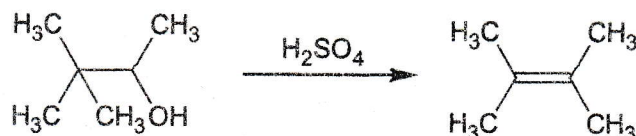


Exercice 3 :

1) Expliquer la formation des produits **A** et **B** issus de la déshydratation du diméthyl-2,2-cyclohexanol.



2) Détailler la réaction suivante :



Exercice 4 :

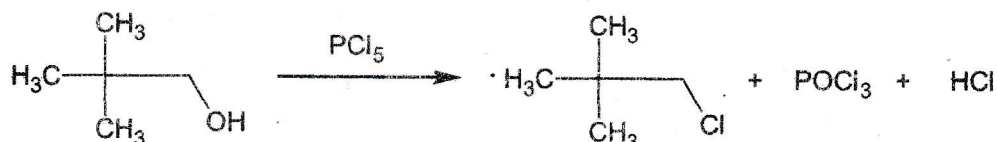
Deux alcools **A** et **B** ont pour formule brute $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. L'oxydation ménagée de **A** et de **B** donne respectivement une cétone et un acide. La déshydratation de **B** conduit à un alcène qui, par ozonolyse, donne la propanone. Identifier les alcools **A** et **B**.

Exercice 5 :

Détailler les deux réactions ci-dessous :

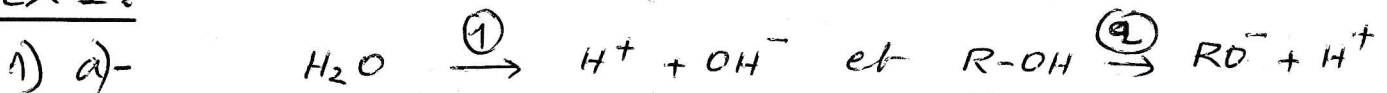
1) le diméthyl-2,2-propanol traité par HBr conduit au bromo-2-méthyl-2-butane.

2)



Corrigé de la Série 4.

EX 1:



Dans ces 2 équations, l'entité OH^- est plus stable que RO^- (R groupe alkyl bien sûr) donc l'équation (1) est plus favorisée que la (2) $\Rightarrow$ l'eau + acide que l'alcool

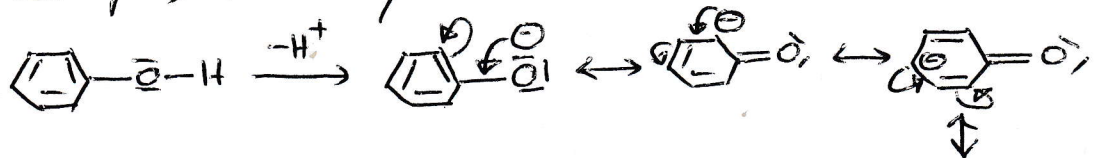


En appliquant le même raisonnement qu'en a), on en déduit que $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ est plus stable que $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^- \Rightarrow$ ethanol plus acide que le tertbutanol.

En général: Alcool primaire $>$ alc. secondaire $>$ alc tertiaire

2) Interpretation des pKa: La présence de atomes de Cl sur le 2^e et le 3^e composé le rend plus acide que l'ethanol. Ces atomes de Cl, par leur effet attracteurs (électronégatifs), vont attirer la charge $\ominus$ qui se forme sur l'atome d'oxygène après la rupture de la liaison O-H. Ceci aura pour conséquence la stabilité de l'espèce qui libère le H^+ .
Conclusion: Les groupes donneurs (inductifs) $\searrow$ l'acidité et les groupes attracteurs $\nearrow$ l'acidité.

X 3) Les effets mésomères provoquent le même résultats que précédemment. Le phénol est plus acide que l'ethanol car

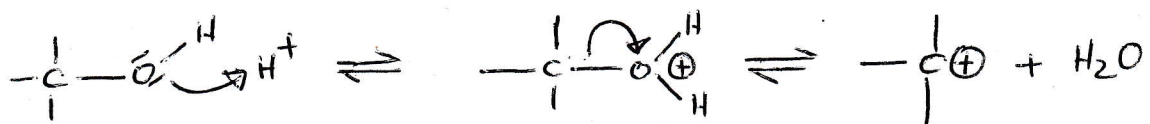


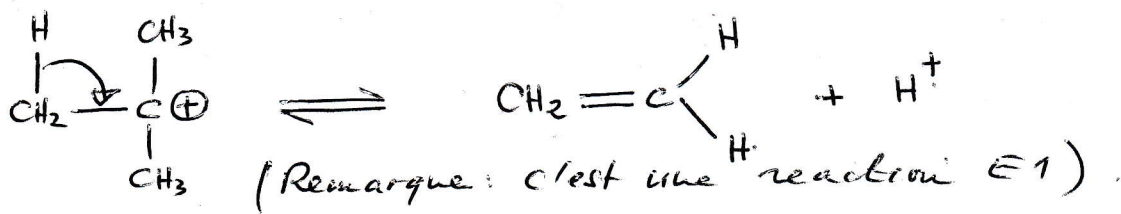
Le phénate est 4 formes limites $\Leftarrow$
stable.

Dans le 3^e composés, il faut ajouter les 2 formes limites engendrées par le groupe $-\text{NO}_2$ (attracteur mésomère) qui viennent en plus des 4 forms du phénate $\Rightarrow$ 6 formes limites $\Rightarrow$ composé stabilisé $\Rightarrow$ composé le plus acide ($\text{pKa} = 7,2$).

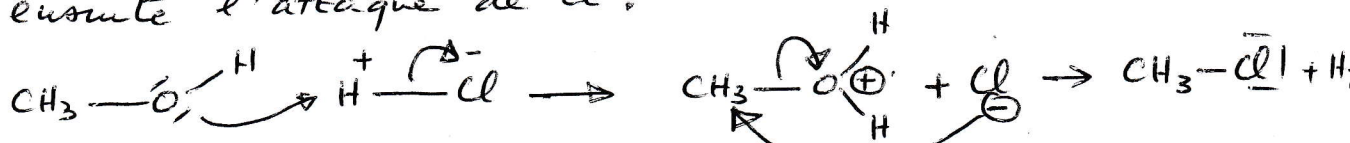
X EX 2:

1) C'est une déshydratation d'un alcool tertiaire en milieu acide + A





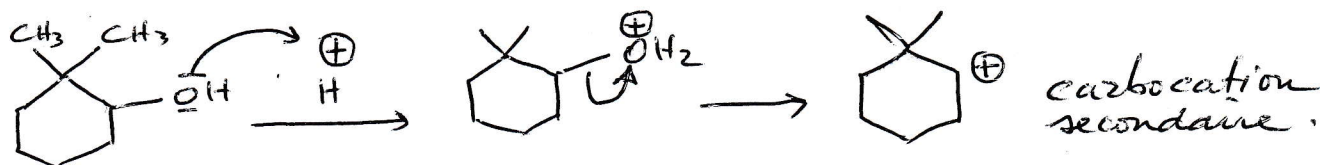
* 2) HCl libère H^+ qui va protoner le groupe $-\text{OH}$ et faciliter ensuite l'attaque de Cl^- .



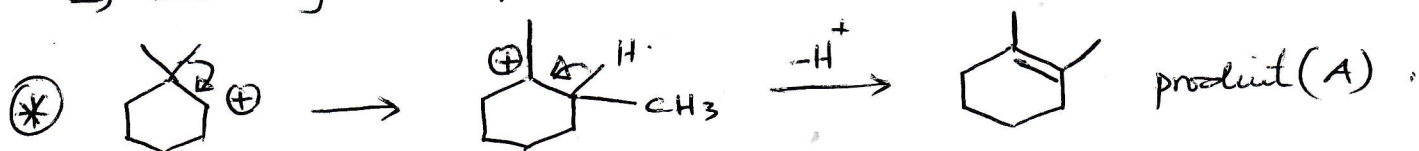
(Remarque: c'est une réaction $\text{S}_\text{N}2$)

EX 3:

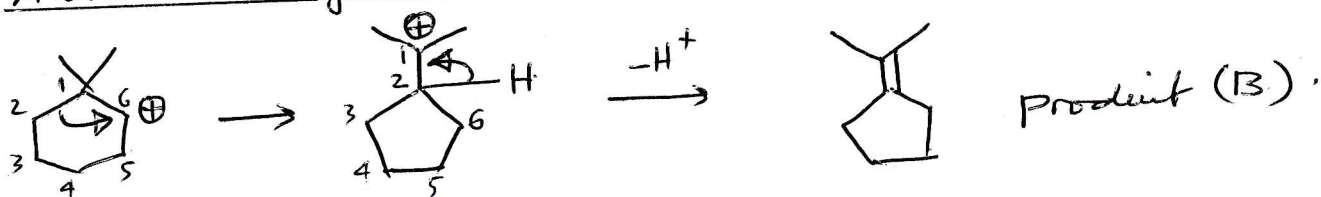
1) Le produit (A) est un alcène issu d'un alcool secondaire par élimination de H_2O après protonation du groupe $-\text{OH}$.



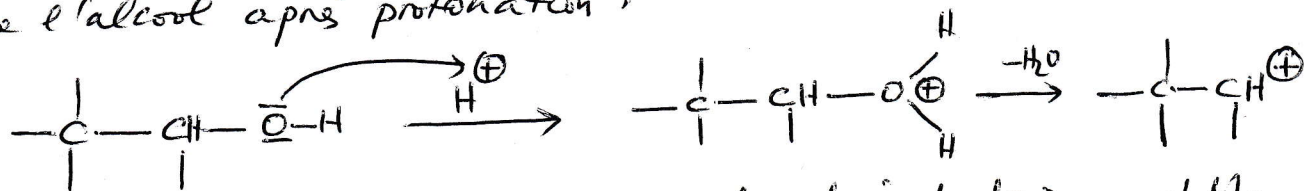
$\Rightarrow$ réarrangement pour obtenir un carbocation tertiaire plus stable



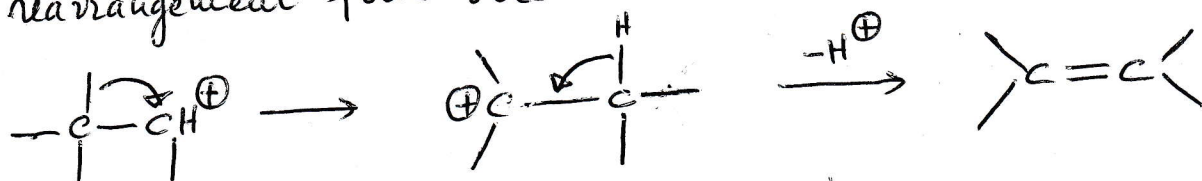
** Autre réarrangement possible: ouverture et fermeture du cycle:

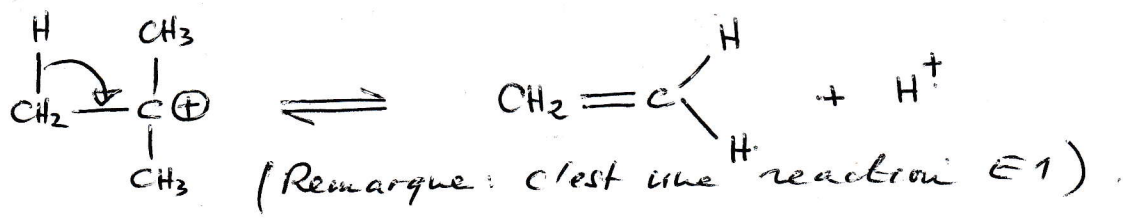


* 2) Même raisonnement: le produit est un alcène $\Rightarrow$ déshydratation de l'alcool après protonation.

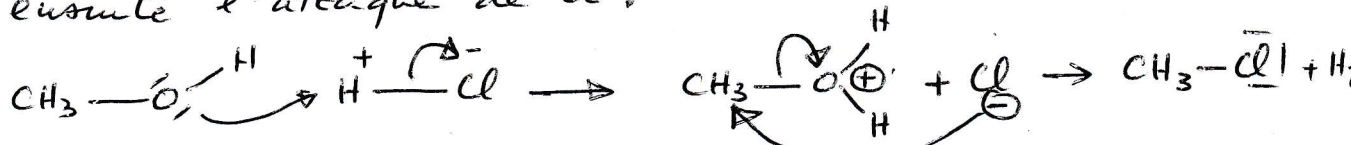


réarrangement pour obtenir un carbocation tertiaire + stable.





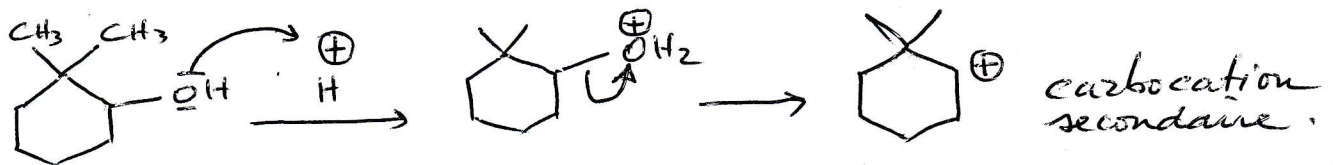
- * 2) HCl libère H^+ qui va protoner le groupe $-\text{OH}$ et faciliter ensuite l'attaque de Cl^- .



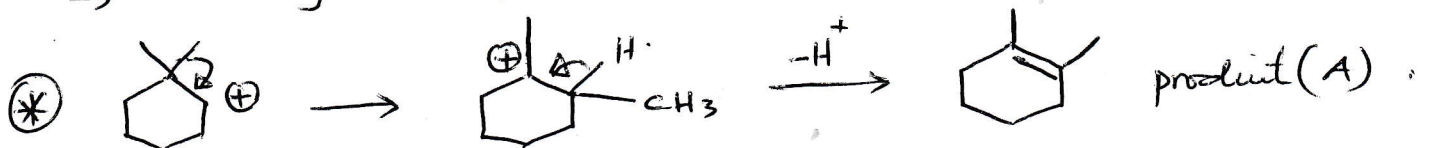
(Remarque: c'est une réaction $\text{S}_\text{N}2$)

EX 3:

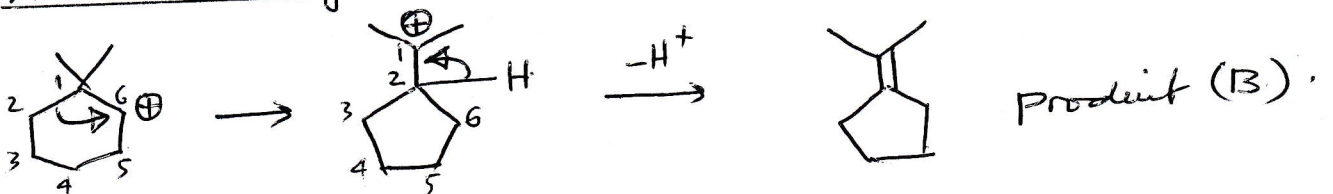
- 1) Le produit (A) est un alcène issu d'un alcool secondaire par élimination de H_2O après protonation du groupe $-\text{OH}$.



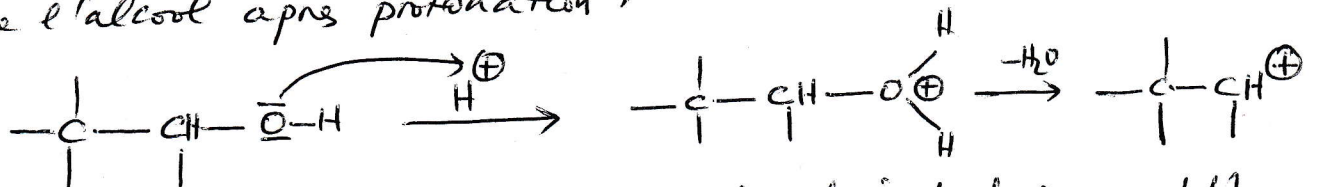
$\Rightarrow$ réarrangement par obtention d'un carbocation tertiaire plus stable



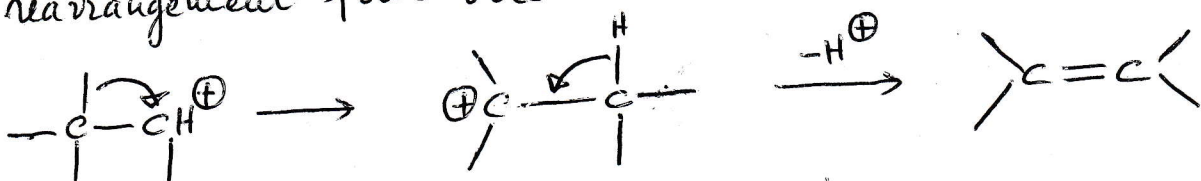
⊗⊗ Autre réarrangement possible: ouverture et fermeture du cycle:



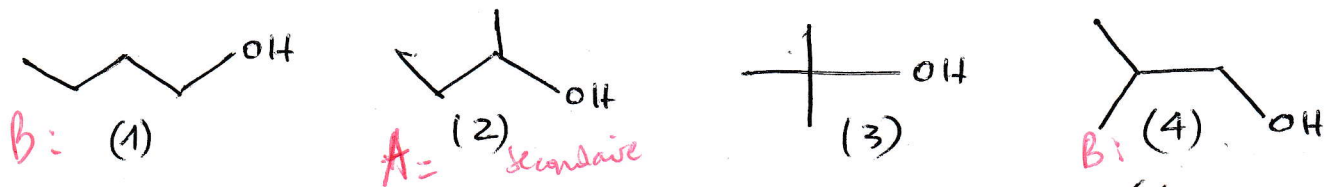
- * 2) Même raisonnement: le produit est un alcène $\Rightarrow$ déshydratation de l'alcool après protonation.



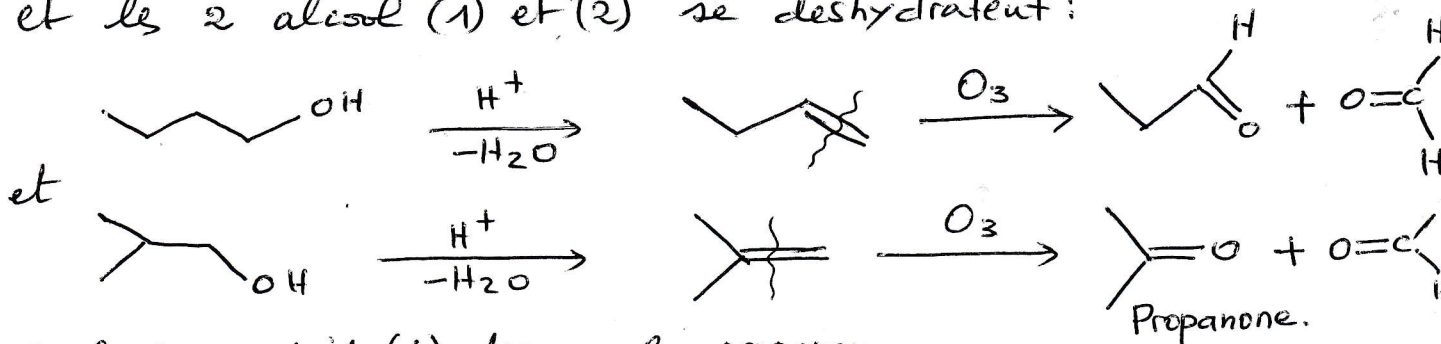
réarrangement pour obtenir un carbocation tertiaire + stable.



EX 4: Il y a 4 formules développées possibles pour C_4H_9OH .

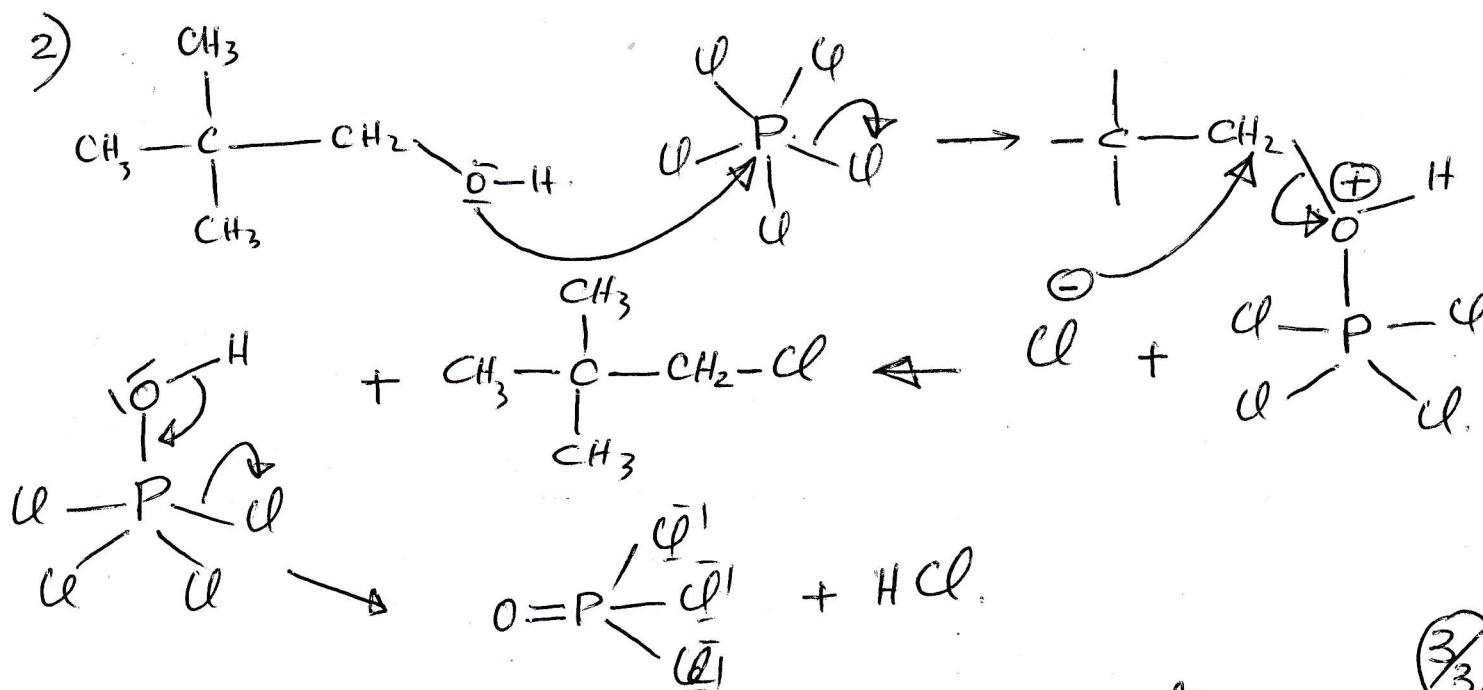
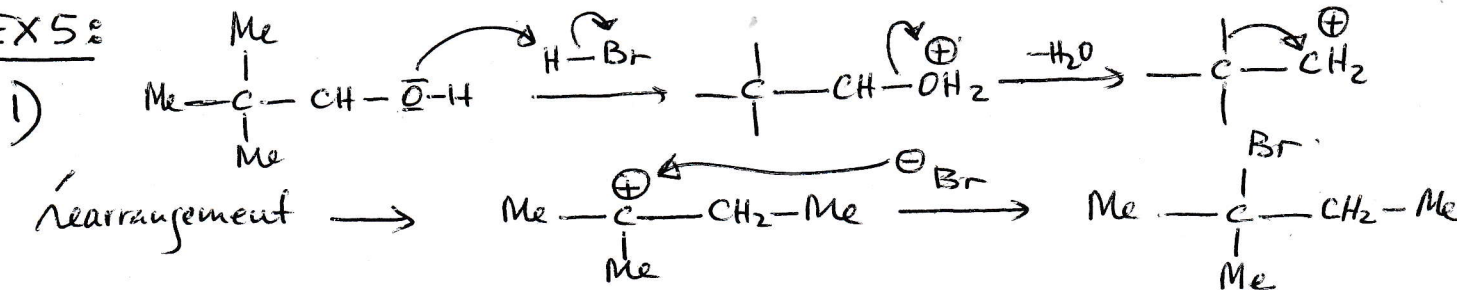


- On sait que seul un alcool secondaire donne une cétone par oxydation ménagée, d'où le composé (A) = (2) alcool second.
- On sait aussi que l'oxydation d'un alcool primaire donne un acide $\Rightarrow$ 2 possibilités : (B) = (1) ou (B) = (4)
- et les 2 alcool (1) et (2) se déshydratent :



Seul le produit (4) donne la propanone par ozonolyse $\Rightarrow$ le produit (B) = (4).

EX 5:



fr