Exercice XI-2 : Déshydratation du 2-méthyl-propan-2-ol

Enoncé

1- Le chauffage en présence d'acide sulfurique de **A** fournit un mélange de deux composés (**B**) et (**C**) de formules respectives $C_8H_{18}O$ et C_4H_8.

a- Donner le schéma réactionnel (flèches justificatives des échanges électroniques), expliquant la fixation du proton sur l'alcool (**A**). L'acide conjugué de l'alcool sera noté $\mathbf{AH^+}$.

b- Préciser le rôle de l'acide sulfurique.

2- Un mélange équimolaire de (**A**) et de méthanol est chauffé. Il se produit diverses réactions de déshydratation :

a- Quel(s) catalyseur(s) peut-on utiliser ? Justifier.

b- Quels composés peut-on obtenir ?

c- Justifier par un schéma réactionnel la formation de MTBE (méthyl-tert-butyl éther oxyde (CH_3-O-C(CH_3)$_3$).

d- Le MTBE est en fait obtenu très minoritairement. Commenter.

e- Le chauffage d'un mélange des deux alcools peut-il constituer une méthode intéressante de préparation du MTBE ?

3- Par la synthèse de Williamson.

On mélange des volumes égaux d'une solution de 2-méthyl-propanolate de sodium (notée *tBuONa*) 1 mol.l^{-1} et d'une solution d'iodométhane 1 mol.l^{-1}. Ces solutions sont réalisées dans un solvant convenablement choisi. Le mélange obtenu sera noté *S* dans la suite.

a- Il est possible de préparer une solution de *tBuONa* dans *tBuOH* en introduisant du sodium dans un excès de 2-méthyl-propan-2-ol.

- Quelle réaction explique la formation *tBuONa* ?
- Quelle réaction se produirait si la solution obtenue était mélangée à de l'eau ?

b- Indiquer quelle réaction se produit dans le mélange *S*.

c- Préciser le mécanisme (justifier la réponse). Quelle est la loi cinétique vérifiée probablement par cette réaction ? Comment suivre la cinétique de cette réaction ?

d- Peut-il exister des réactions parasites ? Si oui, les préciser.

e- La méthode étudiée ci-dessus constitue-t-elle une voie d'accès intéressante au MTBE ?

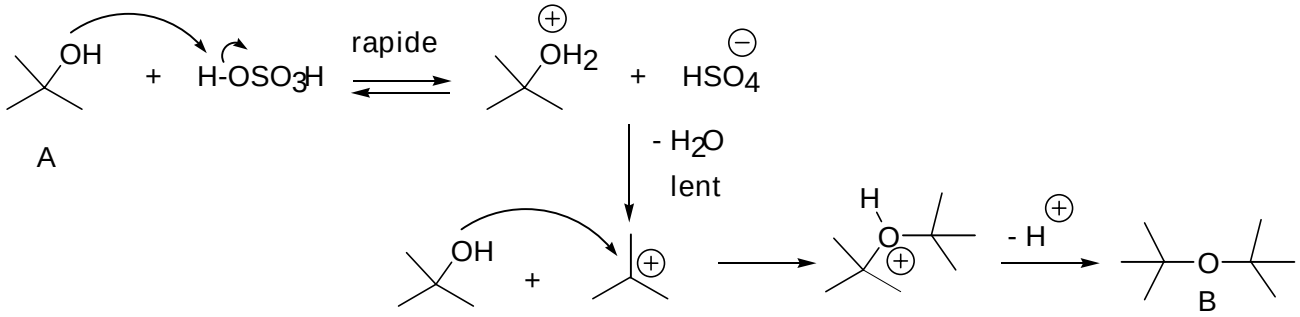
f- Que donnerait la réaction : CH_3O^- + $(CH_3)_3CCl$?

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

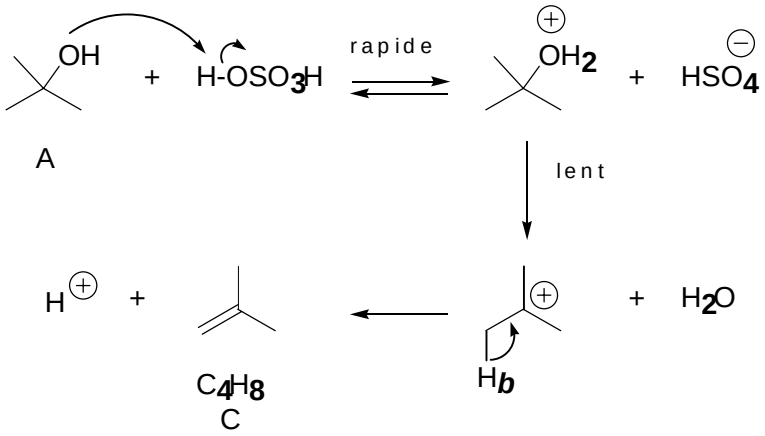
Extrait gratuit de document, le document original comporte 6 pages.

Correction :

1- Le chauffage en présence d'acide sulfurique de **A**, alcool tertiaire, fournit un mélange de deux composés (**B**) et (**C**) de formules $C_8H_{18}O$ et C_4H_8 formés respectivement selon une réaction de substitution nucléophile d'ordre 1 (déshydratation intramoléculaire avec formation d'un éther-oxyde) ou une réaction d'élimination E1 (déshydratation intramoléculaire avec formation d'un alcène) car le carbocation formé au cours d'une étape lente après protonation de l'alcool (équilibre acido-basique rapide)est de classe tertiaire :



Déshydratation intermoléculaire : formation d'un éther-oxyde



Déshydratation intramoléculaire : formation d'un alcène

Le produit d'élimination est formé de façon préférentielle car à haute température la réaction d'élimination est favorisée par rapport à la réaction de substitution nucléophile. D'autre part, l'alcool est de classe tertiaire donc fortement encombré et faiblement nucléophile (la substitution nucléophile est sensible à l'encombrement stérique).

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 6 pages.