

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

**Énoncé**

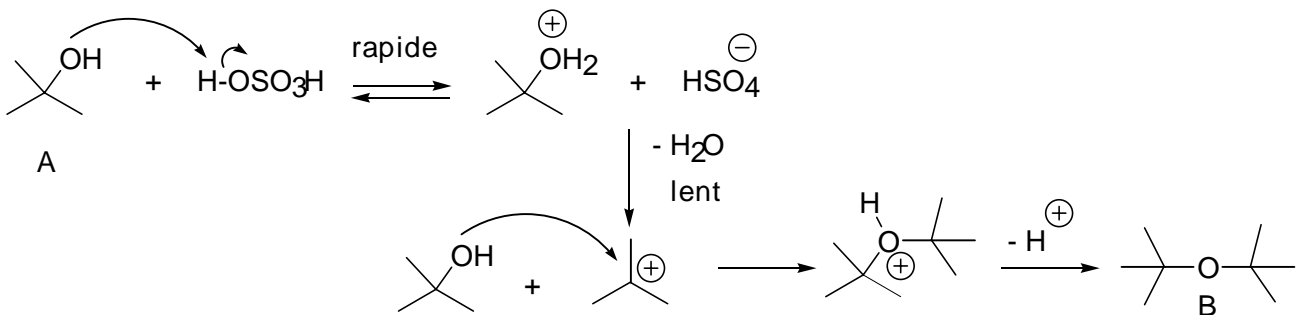
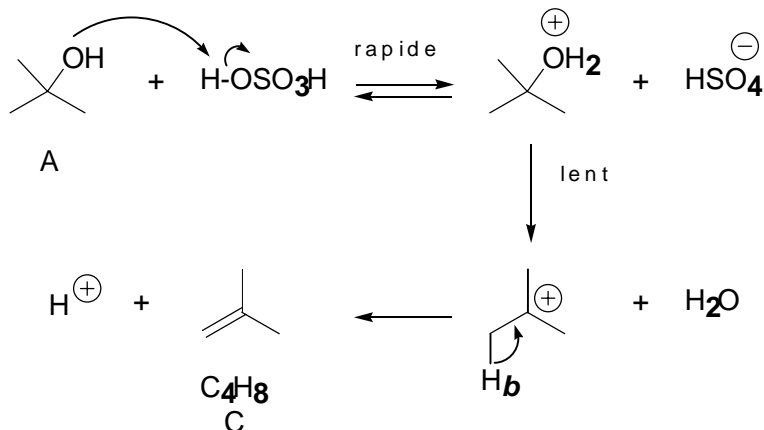
- 1- Le chauffage en présence d'acide sulfurique de **A** fournit un mélange de deux composés (**B**) et (**C**) de formules respectives  $C_8H_{18}O$  et  $C_4H_8$ .
  - a- Donner le schéma réactionnel (flèches justificatives des échanges électroniques), expliquant la fixation du proton sur l'alcool (**A**). L'acide conjugué de l'alcool sera noté  $AH^+$ .
  - 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  $tBuONa$ )  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  et d'une solution d'iodométhane  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ . 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 :  $CH_3O^- + (CH_3)_3CCl$  ?

**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).