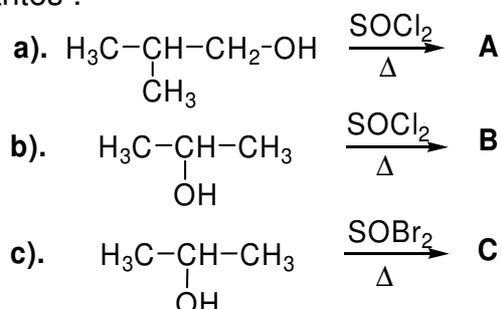


Exercices Complémentaires

Chapitre 11 : Alcools et thiols

11.1 Exercice 11.1

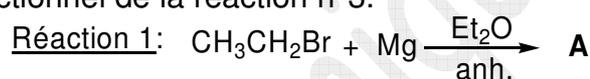
Compléter les réactions suivantes :



CORRECTION Exo 11.1 (page 5)

11.2 Exercice 11.2

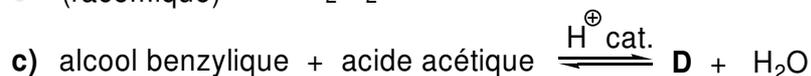
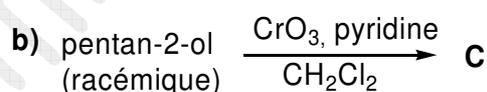
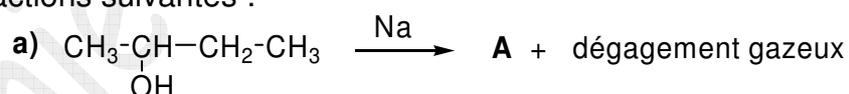
Donner le ou les produit(s) majoritairement formé(s) lors de chacune des réactions proposées ainsi que le schéma réactionnel de la réaction n°3.



CORRECTION Exo 11.2 (page 5)

11.3 Exercice 11.3

Compléter les réactions suivantes :



CORRECTION Exo 11.3 (page 5)

11.4 Exercice 11.4

Le (R)-butan-2-ol est traité par l'acide bromhydrique : écrire la réaction et préciser son mécanisme. Indiquer la configuration absolue éventuelle du ou des produit(s) formé(s). Si un mélange de produits est obtenu, indiquer son activité optique ?

CORRECTION Exo 11.4 (page 6)

11.5 Exercice 11.5

Le phényléthylène est traité par l'acide 3-chloroperbenzoïque pour conduire à un mélange de deux produits **A** et **B**. **B**, de configuration absolue S, est ensuite soumis à l'action de LiAlH_4 , donneur d'hydrure ($:\text{H}^-$), pour conduire, après hydrolyse, majoritairement à **C**. **C** est enfin traité par le chlorure de thionyle et par chauffage pour conduire à **D** :

- 1- Ecrire les différentes réactions ;
- 2- Préciser le mécanisme de la deuxième réaction (action de l'hydrure) et de la troisième réaction (action du chlorure de thionyle) ;
- 3- Indiquer la configuration absolue éventuelle de tous les produits formés **A**, **B**, **C** et **D** ;
- 4- Le mélange [**A** + **B**], obtenu lors de la première réaction a-t-il une activité optique ?
- 5- Indiquer quelles réactions sont stéréospécifiques.

CORRECTION Exo 11.5 (page 6)

11.6 Exercice 11.6

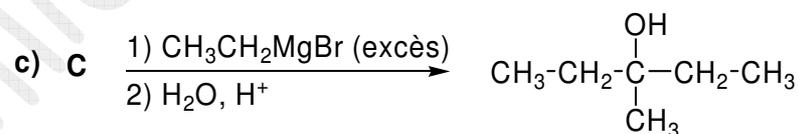
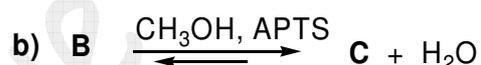
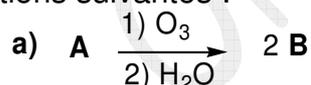
Classer les produits suivants par ordre d'acidité croissant :

1. propan-2-ol
2. 1,1-dichloroéthanol
3. éthanol
4. 1-chloroéthanol
5. 2-méthylpropan-2-ol

CORRECTION Exo 11.6 (page 6)

11.7 Exercice 11.7

Compléter les réactions suivantes :



CORRECTION Exo 11.7 (page 7)

11.8 Exercice 11.8

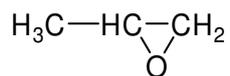
Synthétiser, de façon majoritaire ou exclusive, le 2-bromopentane (racémique) à partir de :

1. pentan-1-ol.
2. (R)-pentan-2-ol.

CORRECTION Exo 11.8 (page 8)

11.12 Exercice 11.12

Indiquer le schéma du mécanisme d'action de la molécule d'éthanethiol sur chacun des énantiomères de l'époxyde suivant.



Justifier la proportion des produits formés et préciser leur configuration.

CORRECTION Exo 11.12 (page 10)

11.13 Exercice 11.13

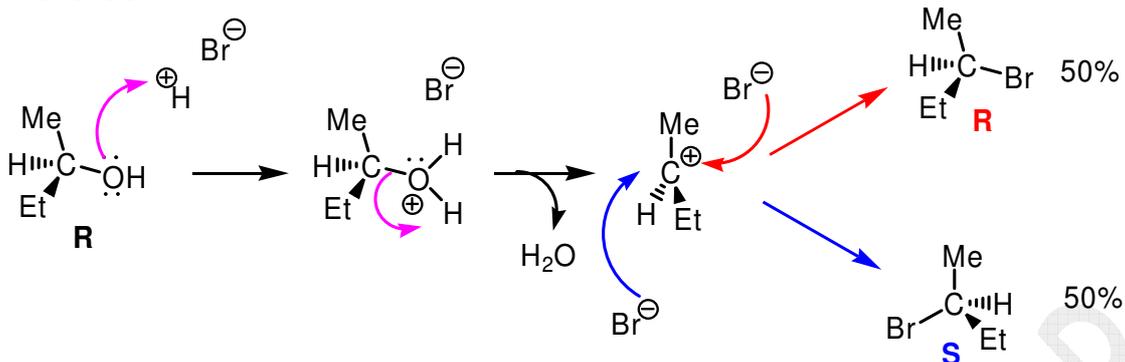


1. Imaginer une synthèse de **A** : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_3$ à partir de phénylméthanol (ou alcool benzylique), d'éthanethiol et de tout autre réactif nécessaire.

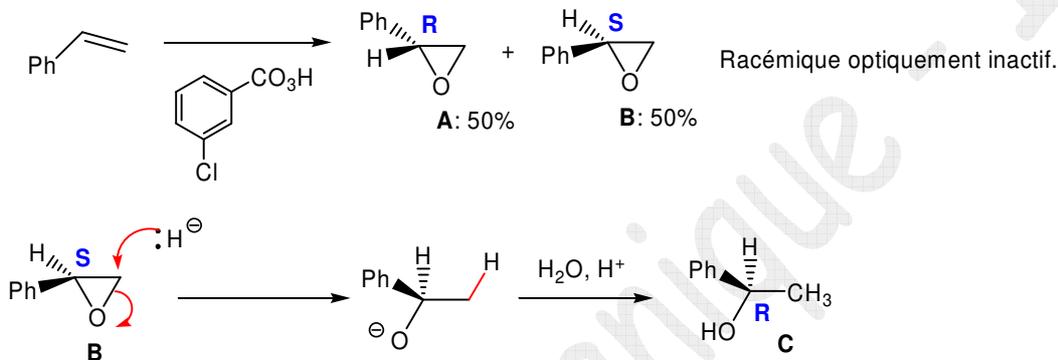
2. Quel est le produit de la réaction de **A** avec NaIO_4 ? Avec KMnO_4 ?

CORRECTION Exo 11.13 (page 10)

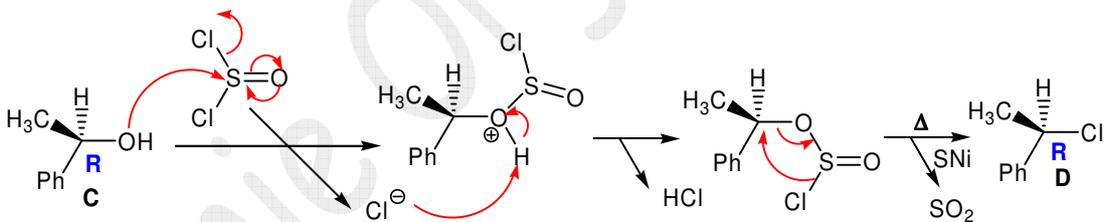
11.4 Exercice 11.4



11.5 Exercice 11.5

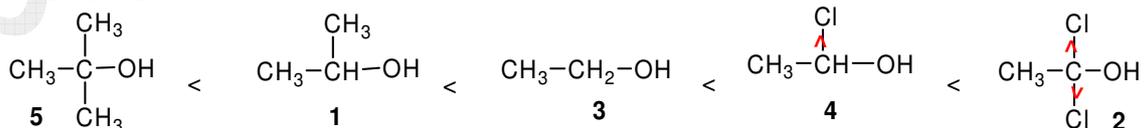


Régiosélectivité : attaque du nucléophile majoritairement sur le C le moins substitué.
 Obtention d'un produit de configuration absolue définie (R) à partir d'un époxyde de configuration absolue définie (S) : réaction stéréospécifique.



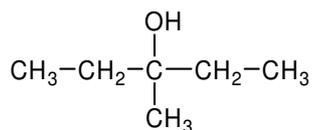
Réaction stéréospécifique : Rétention de Walden

11.6 Exercice 11.6



L'acidité augmente lorsque le nombre de groupements alkyles (effet +I) diminue sur le C portant la fonction alcool. L'acidité augmente également si le nombre de groupements électroattracteurs (effet -I) augmente sur le C portant la fonction alcool.

11.7 Exercice 11.7



⇒ Alcool tertiaire avec 2 radicaux identiques

⇒ **C** est une cétone ou un ester (Réaction c : addition nucléophile)

⇒ **Réaction a** : ozonolyse qui conduit à 2 produits identiques en conditions non réductrices :

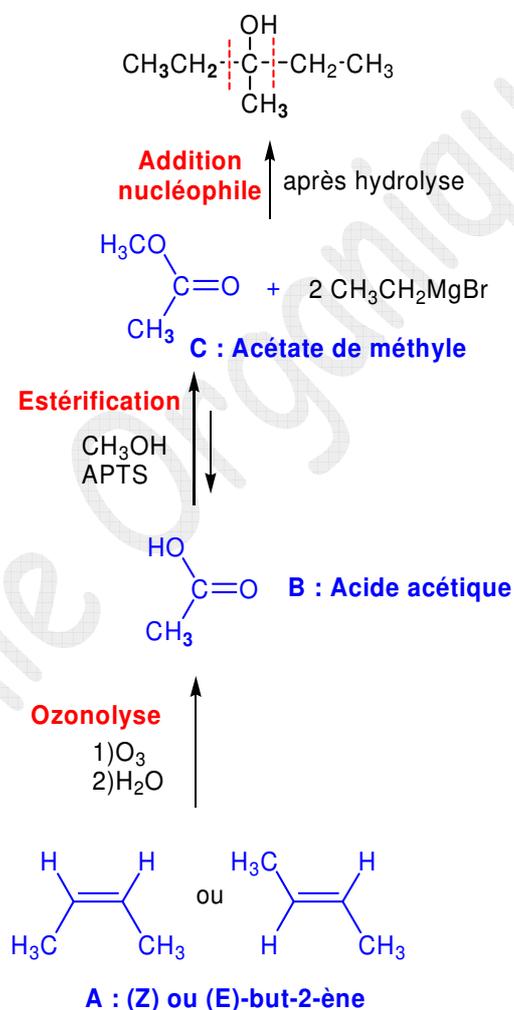
⇒ **A** est un alcène symétrique

⇒ **B** est une cétone ou un acide carboxylique

⇒ **Réaction b** : conditions d'estérification :

⇒ **B** est un acide carboxylique

⇒ **C** est un ester

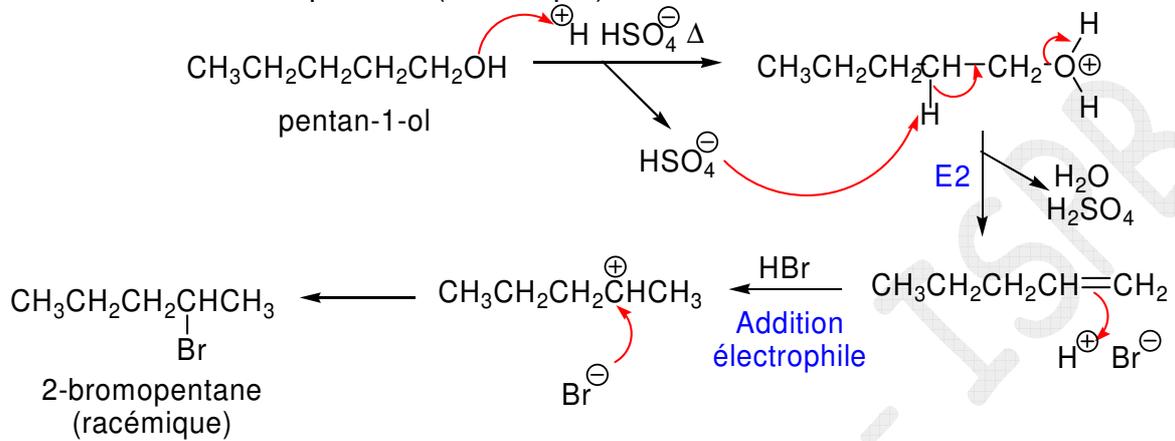


11.8 Exercice 11.8

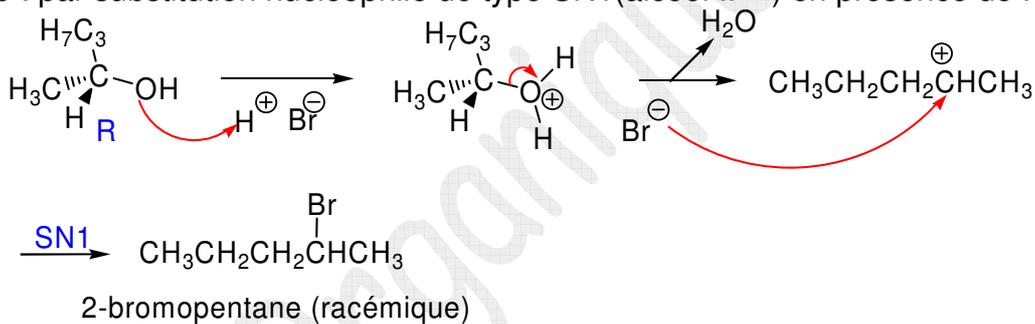
1) Pour synthétiser le 2-bromopentane (racémique) à partir du pentan-1-ol, il faut procéder en 2 étapes :

a) Une étape d'élimination (E2) sur l'alcool I^{aire} pour conduire au pent-1-ène.

b) Une étape d'addition électrophile de HBr sur cet alcène qui conduit majoritairement au 2-bromopentane (racémique) via un carbocation II^{aire}.

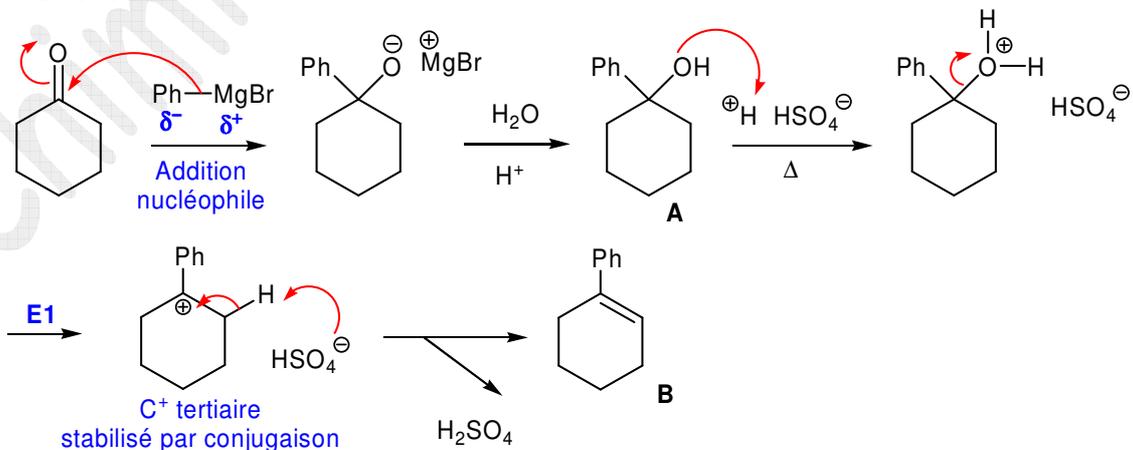


2) On peut synthétiser le 2-bromopentane (**racémique**) à partir du (R)-pentan-2-ol en une seule étape : par substitution nucléophile de type SN1 (alcool II^{aire}) en présence de HBr.



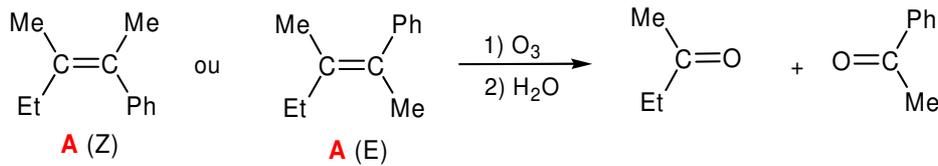
Dans ce cas on ne peut pas utiliser SOBr_2 puisqu'on obtiendrait le 2-bromopentane sous forme d'un seul énantiomère (SNi).

11.9 Exercice 11.9

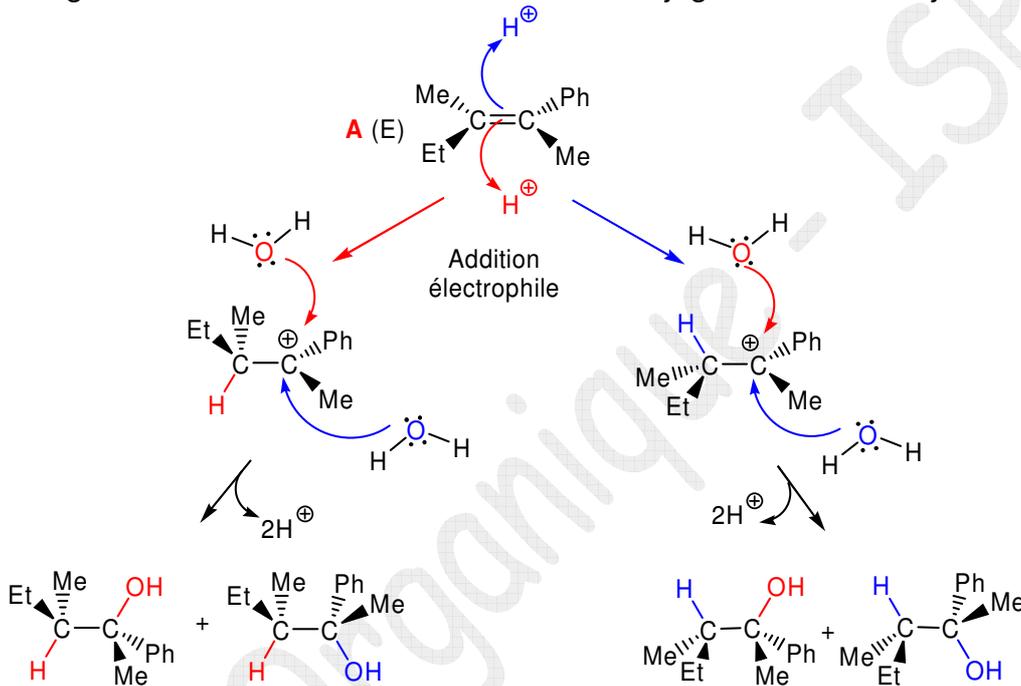


11.10 Exercice 11.10

L'ozonolyse de **A** conduit à 2 cétones donc **A** est un alcène tétrasubstitué de configuration **Z** ou **E**.

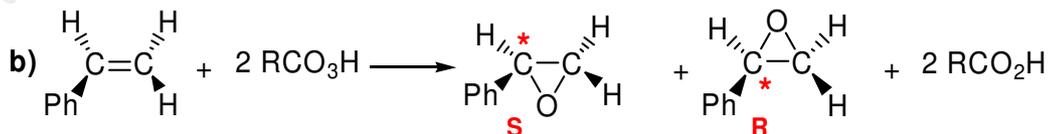
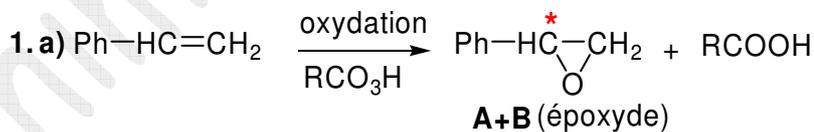


L'hydratation de l'alcène **A** en milieu acide ($\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{SO}_4$ cat.) conduit à des alcools. Le mécanisme passe par un carbocation, on obtient donc les mêmes produits **B**, **C**, **D** et **E** quelle que soit la configuration de **A**. Le carbocation tertiaire conjugué se forme majoritairement.

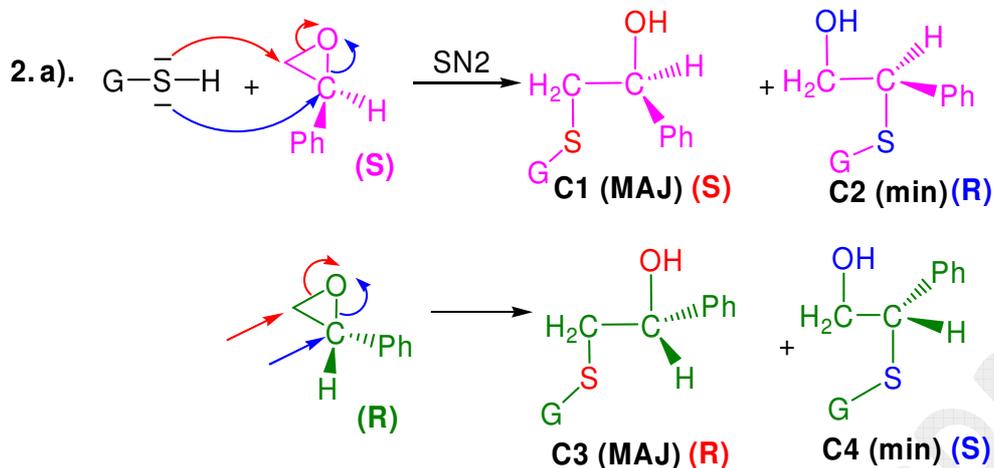


B, **C**, **D** et **E** sont 4 alcools diastéréoisomères, énantiomères 2 à 2 (**RS/SR** et **RR/SS**).

11.11 Exercice 11.11



c) **A+B** est un mélange racémique



b). Attaque sur le C le moins encombré (réaction régiosélective).

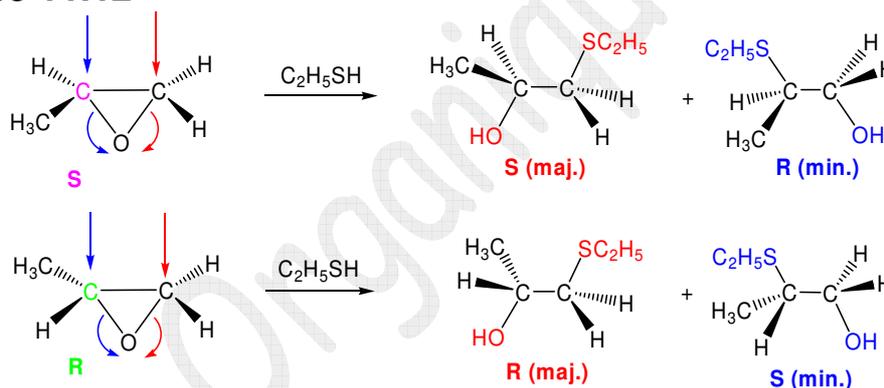
c). La réaction est stéréospécifique : c'est une SN2 :

à partir du (S), on obtient du (1S) et du (2R) ;

à partir du (R), on obtient du (1R) et du (2S) ;

d). Le mélange **C1**, **C2**, **C3**, **C4** est optiquement inactif : il s'agit de 2 mélanges racémiques (**C1+ C3**) et (**C2+ C4**).

11.12 Exercice 11.12



L'addition nucléophile du thiol sur l'époxyde a lieu majoritairement sur le C le moins substitué.

11.13 Exercice 11.13

