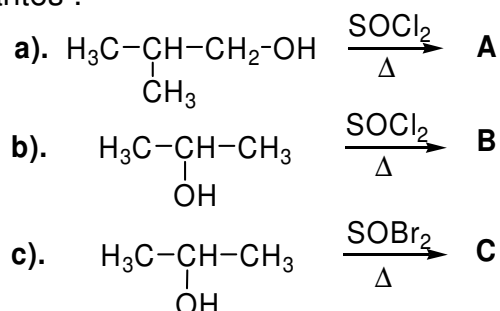


# Exercices Complémentaires

## Chapitre 11 : Alcools et thiols

### 11.1 Exercice 11.1

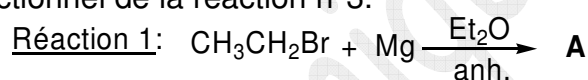
Compléter les réactions suivantes :



**CORRECTION Exo 11.1 (page 5)**

### 11.2 Exercice 11.2

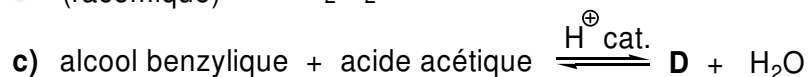
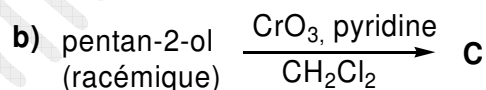
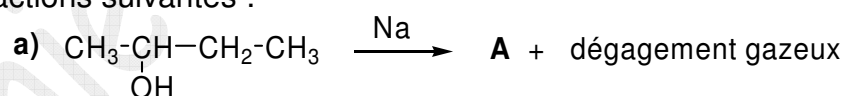
Donner le ou les produit(s) majoritairement formé(s) lors de chacune des réactions proposées ainsi que le schéma réactionnel de la réaction n°3.



**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  $\text{LiAlH}_4$ , 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

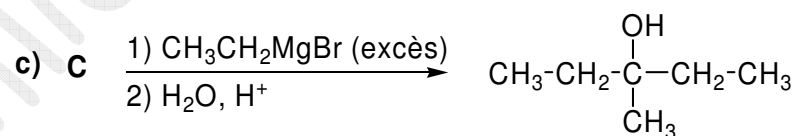
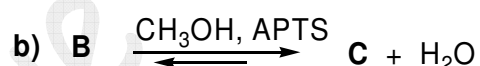
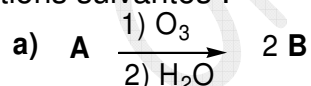
Classer les produits suivants par ordre d'acidité croissant :

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

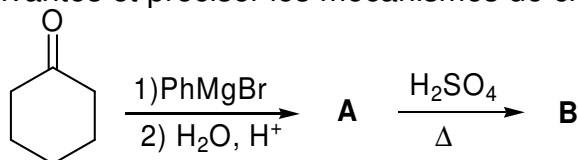
Synthétiser, de façon majoritaire ou exclusive, le 2-bromopentane (racémique) à partir de :

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

### CORRECTION Exo 11.8 (page 8)

### 11.9 Exercice 11.9

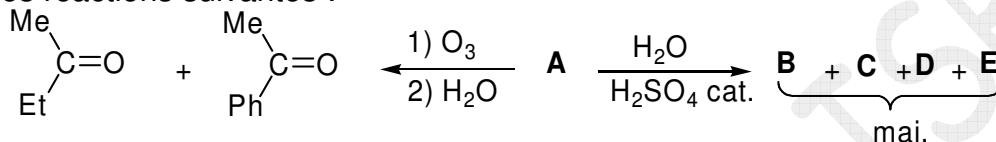
Compléter les réactions suivantes et préciser les mécanismes de chacune des étapes :



### CORRECTION Exo 11.9 (page 8)

### 11.10 Exercice 11.10

Compléter les réactions suivantes :



### CORRECTION Exo 11.10 (page 9)

### 11.11 Exercice 11.11

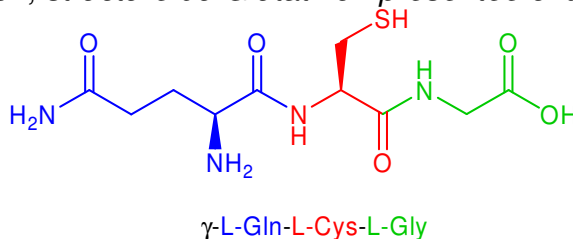
1. Le styrène (phényléthylène,  $\text{C}_8\text{H}_8$ ) subit, par action d'un oxydant, une oxydation qui conduit à un acide carboxylique et à un mélange **A+B**, inactif sur la lumière polarisée, de composés de formule brute  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$  :

- quelle est la formule des composés **A** et **B**? A quelle famille de composés appartiennent-ils ?
- donner l'équation bilan de la réaction qui permet de transformer le styrène en **A** et **B**.
- pourquoi le mélange **A+B** est-il inactif sur la lumière polarisée ?

2. Le glutathion (G-SH) est un nucléophile qui attaque le mélange **A+B** (dans le milieu biologique, la réaction est catalysée par une enzyme : la glutathion transférase) :

- écrire le mécanisme de l'attaque de G-SH sur le mélange **A+B** sachant qu'il est comparable à celui d'une attaque par  $\text{HO}^-$
- on obtient quatre produits **C1**, **C2**, **C3**, **C4** dont deux sont majoritaires. Expliquer la raison de cette régiosélectivité.
- la réaction est-elle stéréospécifique ? Justifier votre réponse.
- le mélange des quatre produits **C1**, **C2**, **C3**, **C4** est-il optiquement actif ? Nommez la configuration de chacun d'entre eux selon la nomenclature R et S.

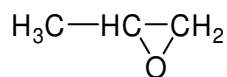
*Nota bene : pour information, structure du Glutathion présentée ci-dessous :*



### CORRECTION Exo 11.11 (page 9)

### 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



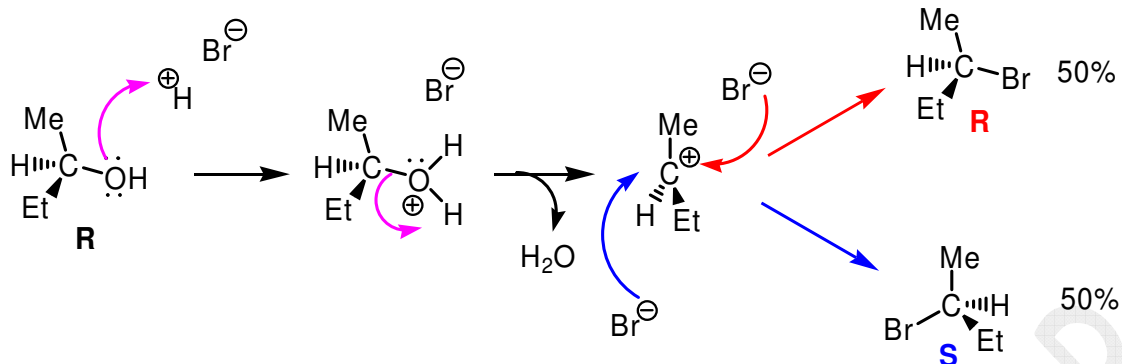
1. Imaginer une synthèse de **A** :  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  à partir de phénylméthanol (ou alcool benzylique), d'éthanethiol et de tout autre réactif nécessaire.

2. Quel est le produit de la réaction de **A** avec  $\text{NaIO}_4$  ? Avec  $\text{KMnO}_4$  ?

**CORRECTION Exo 11.13 (page 10)**

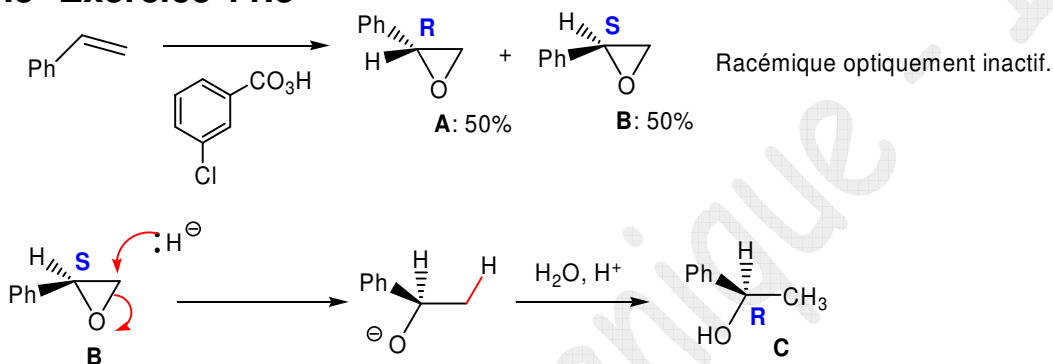


### 11.4 Exercice 11.4



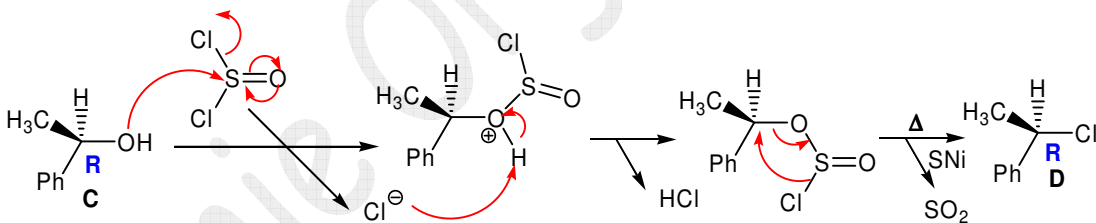
On obtient un mélange racémique (mélange en portions égales des 2 énantiomères) qui est optiquement inactif.

### 11.5 Exercice 11.5



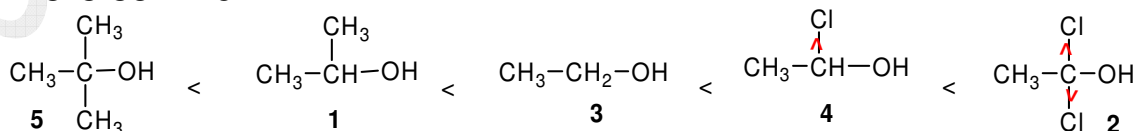
Régiosélectivité : attaque du nucléophile majoritairement sur le C le moins substitué.

Obtention d'un produit de configuration absolue définie (R) à partir d'un époxyde de configuration absolue définie (S) : réaction stéréospécifique.



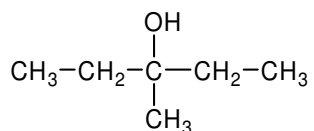
Réaction stéréospécifique : Rétention de Walden

### 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 :

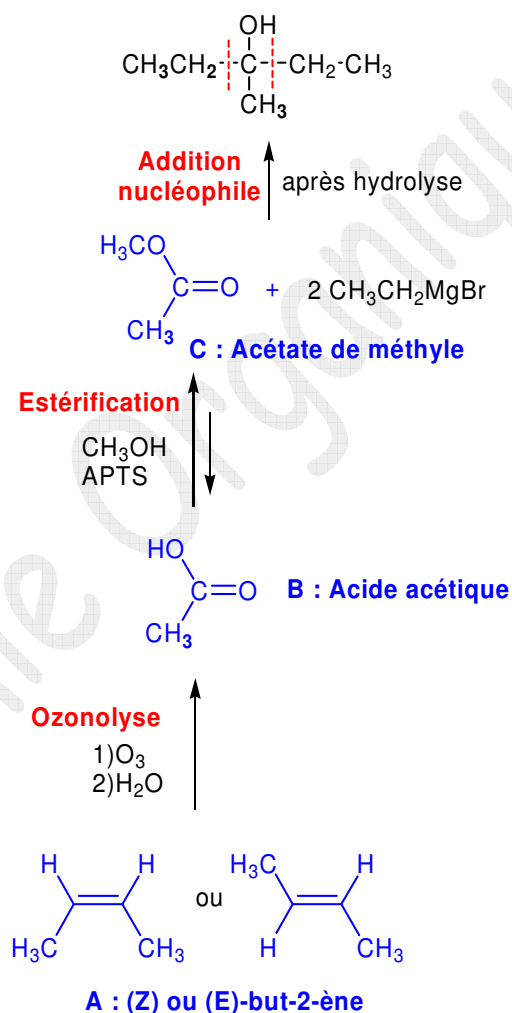
⇒ **A** est un alcène symétrique

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

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

⇒ **B** est un acide carboxylique

⇒ **C** est un ester

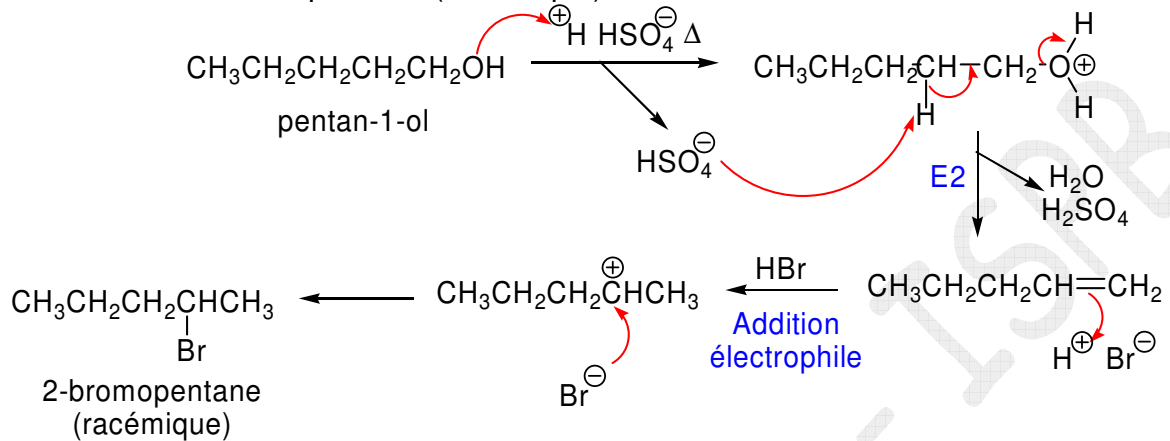


## 11.8 Exercice 11.8

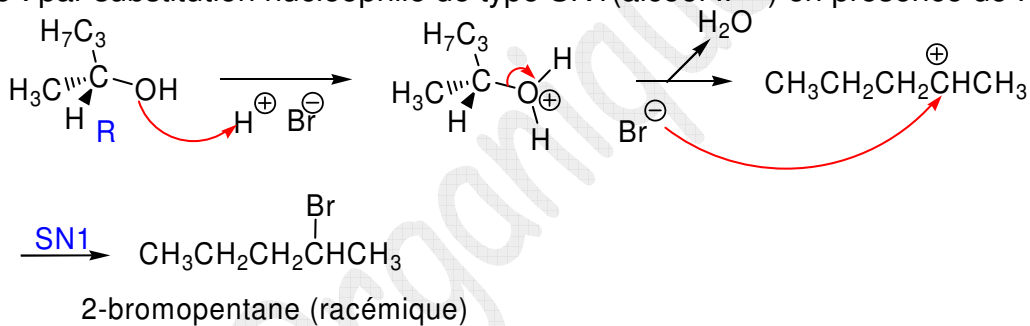
1) Pour synthétiser le 2-bromopentane (racémique) à partir du pentan-1-ol, il faut procéder en 2 étapes :

a) Une étape d'élimination (E2) sur l'alcool I<sup>aire</sup> 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<sup>aire</sup>.

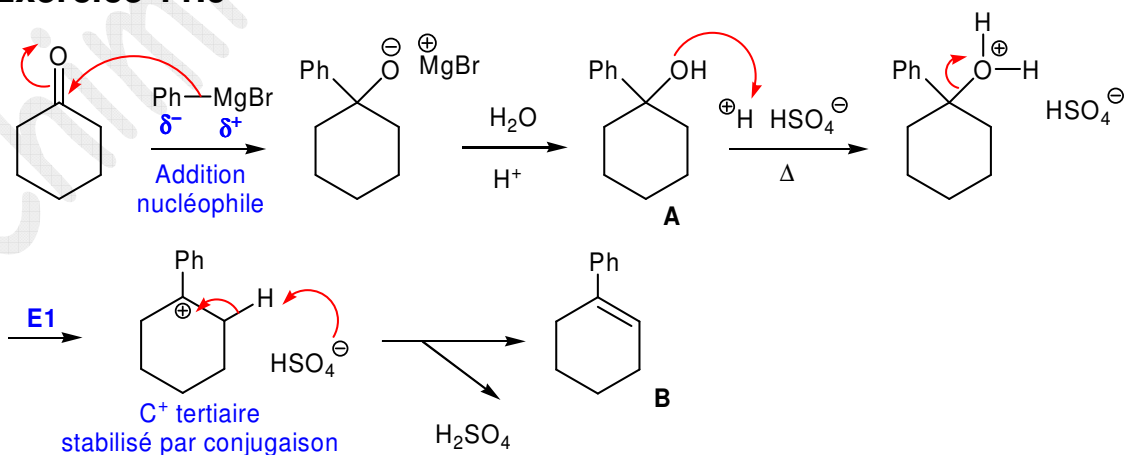


2) On peut synthétiser le 2-bromopentane (**racémique**) à partir du (R)-pentan-2-ol en une seule étape : par substitution nucléophile de type SN1 (alcool II<sup>aire</sup>) en présence de HBr.



Dans ce cas on ne peut pas utiliser  $\text{SOBr}_2$  puisqu'on obtiendrait le 2-bromopentane sous forme d'un seul énantiomère (S<sub>N</sub>i).

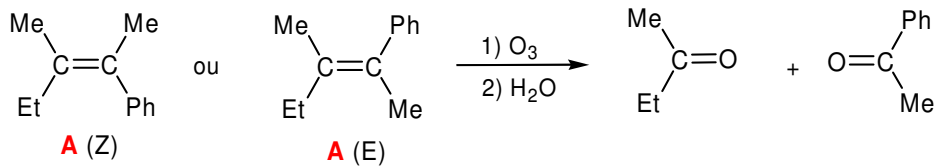
## 11.9 Exercice 11.9



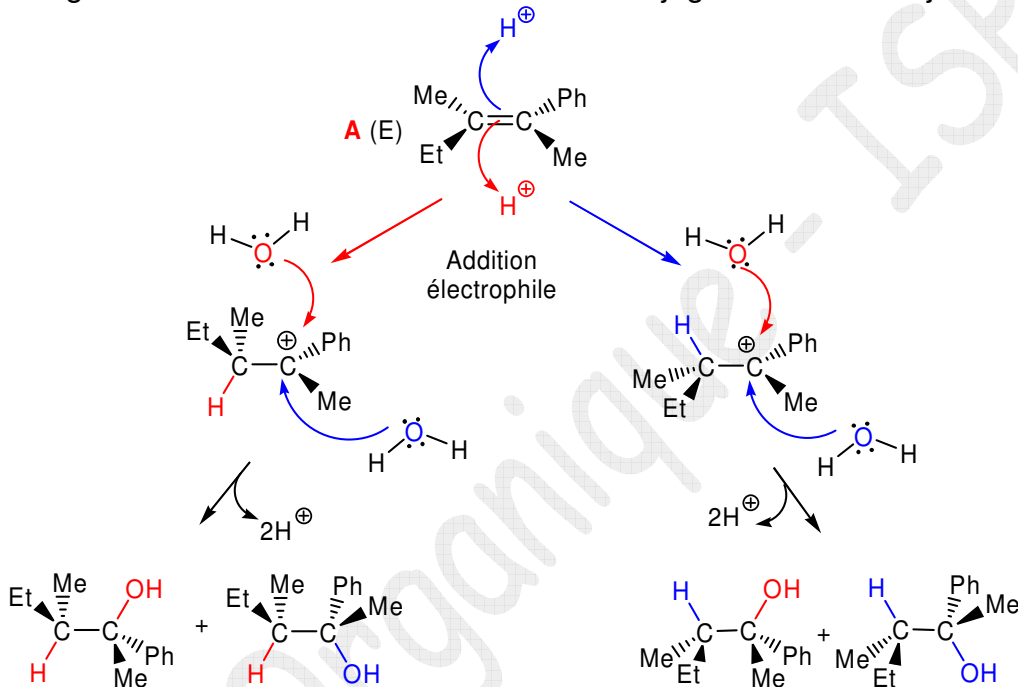


## 11.10 Exercice 11.10

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

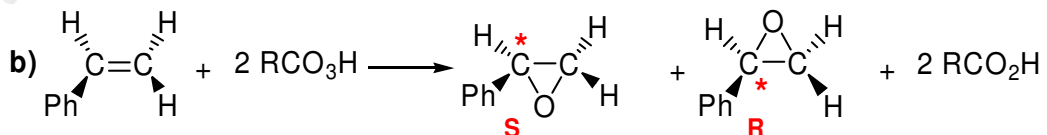
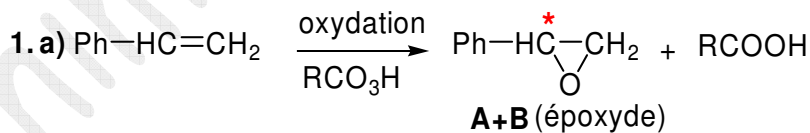


L'hydratation de l'alcène **A** en milieu acide ( $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{SO}_4$  cat.) conduit à des alcools. Le mécanisme passe par un carbocation, on obtient donc les mêmes produits **B**, **C**, **D** et **E** quelle que soit la configuration de **A**. Le carbocation tertiaire conjugué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

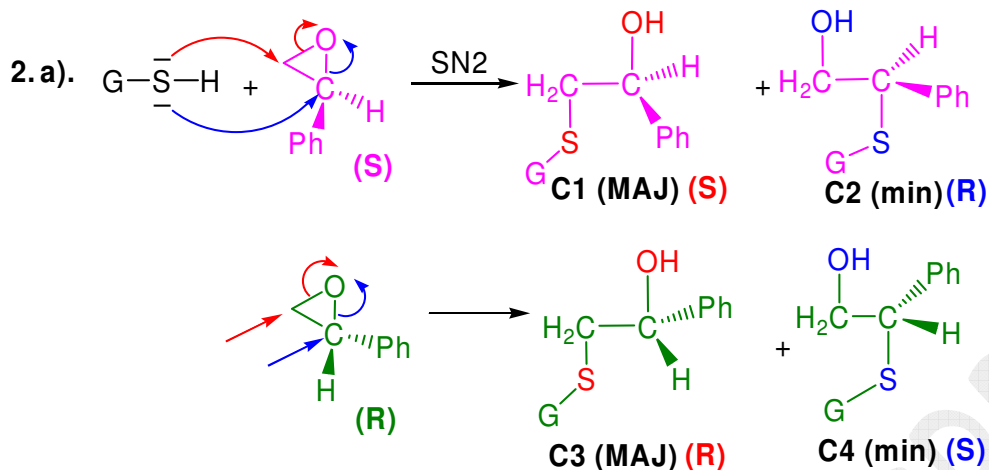


**B**, **C**, **D** et **E** sont 4 alcools diastéréoisomères, énantiomères 2 à 2 (**RS/SR** et **RR/SS**).

## 11.11 Exercice 11.11



c) **A+B** est un mélange racémique



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

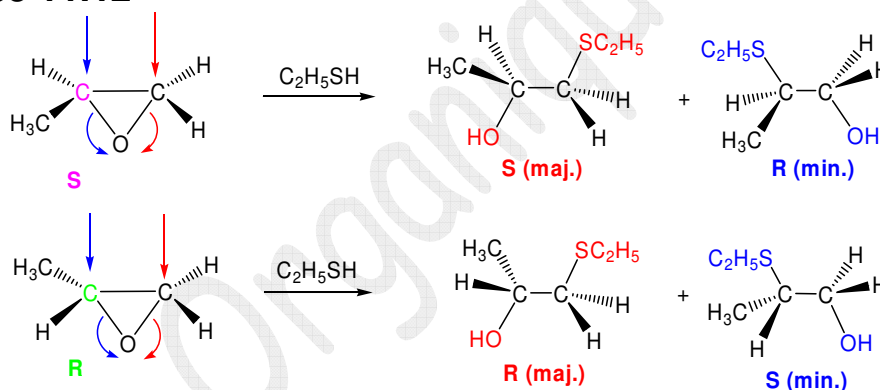
c). La réaction est stéréospécifique : c'est une SN2 :

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

