

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

Énoncé

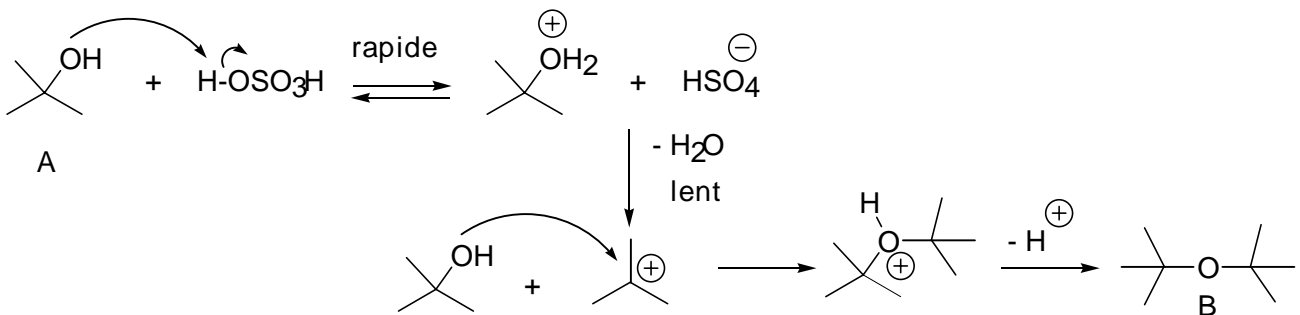
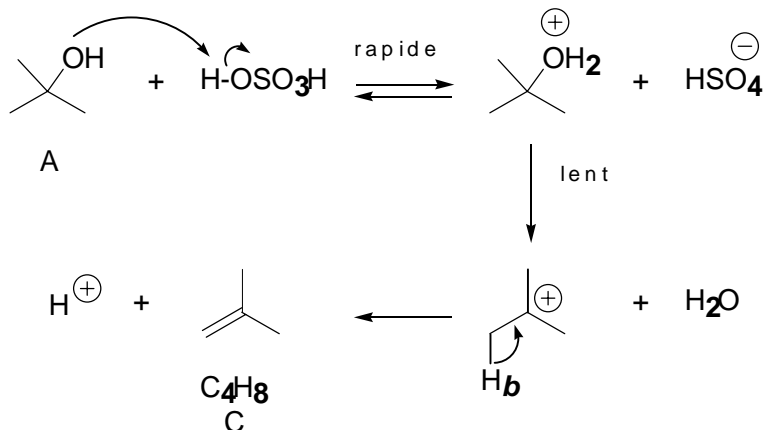
- 1- Le chauffage en présence d'acide sulfurique de **A** fournit un mélange de deux composés (**B**) et (**C**) de formules respectives $C_8H_{18}O$ et C_4H_8 .
 - a- Donner le schéma réactionnel (flèches justificatives des échanges électroniques), expliquant la fixation du proton sur l'alcool (**A**).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

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).