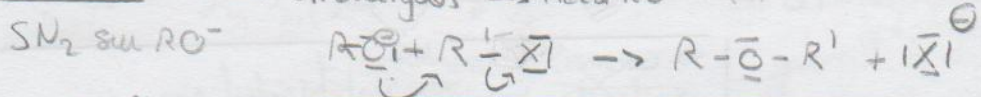


Activation des ROH autant que nucleophil. / Syn Williamson.

Nucleophilite = cinetique, facilite de don d'un doublet d'e- vers E+
 et on a $R-O^- \gg R-OH$, $R^I > R^{II} > R^{III}$

$\Rightarrow R-OH \longrightarrow R-O^- \iff$ activation nucleophile.

Williamson: $\xrightarrow{}$ etheroxydes $\xrightarrow{}$ need RO^-



$\times \Delta$ reflux \times solvant aprotique polaire } alcool au Δ $\neq H_2O$ car
 | protique } THF, DMF RO^- forte

On a SN_2 avec RO^- forte donc $\Delta E_2!$ \rightarrow utiliser de $R^I X$.

Cependant, si on veut R^X II ou III, utiliser alcohol de $R-OH$ (activation) \rightarrow de v. base forte
 mais alors, $SN_2!$

\rightarrow obtenu de \odot peu halogeneres.

Set SN_2 intramoleculaire:

Yéca: - de protonation \rightleftharpoons - equilibre peu la base } en milieu dilue
 - "SN2" on $v = k[X]$ } \rightarrow faible [X] car reac concurrente $v = k[X]^2$

Activation des ROH autant qu'E+

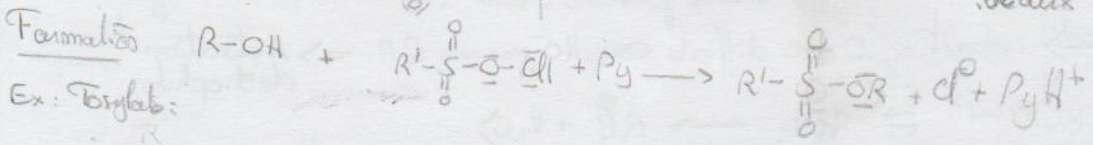
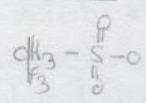
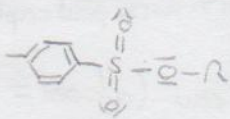
$C \neq O$ difficile a rompre \Rightarrow meilleur gp que $HO \Rightarrow C-GR$; X abb N B faible

$B \nearrow \Rightarrow$ mauvais nucleofuge.

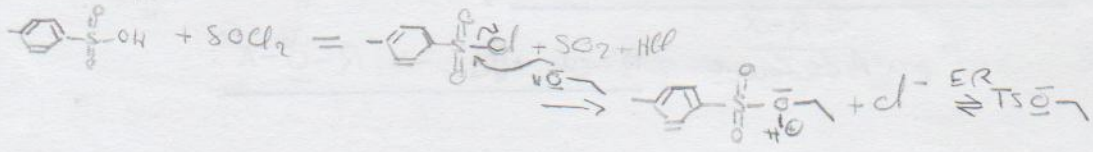
Activation \rightarrow imiter par H^+ ① de GP^-
 \rightarrow par format d'ester sulfo ②



② Esters sulfoniques: Tosylates / Tosylate } milieu benzoique
 } base infiniment faible = nucleofuge idéal



Ex: Tosylab:



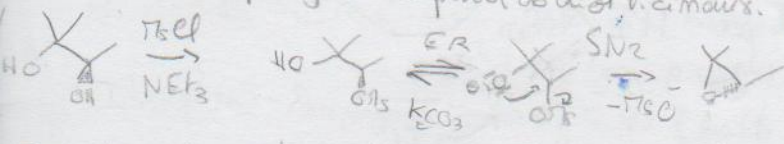
Test de Lucas: $ZnCl_2$ dans HCl concentrés. I II III
 alcool \rightarrow carbocation \rightarrow chloroalcane. \emptyset lent instable.

R-OH \rightarrow RX • action d' $HX \rightarrow$ bilan: $R-OH + HX \rightarrow RX + H_2O$.
 avec \checkmark \nearrow de $Cl \rightarrow I$. (X)

\rightarrow Méca: • ER, AB activat° (protomates de l'alcool)
 • SN_1 ou 2 (1 si: ROH^+ , 2 si: I^{ave}). II^{ave} \rightarrow selon les conditions.
 \hookrightarrow possibles réarrangement de carbocation

\rightarrow Méca: • Su sur un sulfonate \rightarrow imbrat = milieu basique
 • Activat° de ROH peu active de chlorure de sulfonate
 • SN du G sulfure par I^{SP} (Ts Cl en outre)

• Formation d'un éperoxyde à partir de diol vicinaux.

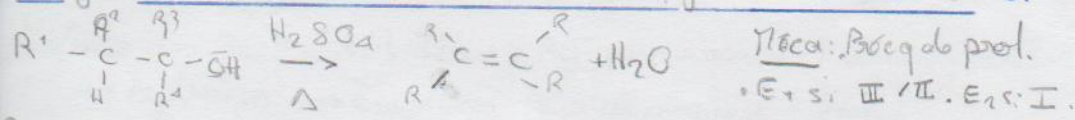


Δ sulfonate sur diols
 = alcool de classe \neq
 est négative électro

Formation des esters sulf \propto encombrement!

HP Act° d'agents minéraux halogénés: • $3ROH + PX_3 \rightarrow 3RX + H_3PO_3$.
 • $ROH + SOCl_2 = RCl + SO_2 + HCl$

Dehydratation intramoléculaire des alcools: formation d'alcènes. a



Méca: Bécq de prot.
 • E₁ si: III / II. E₂ si: I.

Pour I, Δ élevé! \oplus acide fort peu onter base conjugué = bon nucléophile \rightarrow évite SN .

III-OH $>$ II $>$ I (N E sur RX) \oplus Règle de Zaitsev
 \oplus E plus stable on général.

Dehydratation intermoléculaire des ROH: Format° d'éthers. b \rightarrow $\frac{a}{b} \propto \Delta$.

moins bien que Williamson, car parasite dans intramol.



Méca: - protomatio \rightarrow alkyloxyémium - SN_2 | I^{ave} \rightarrow 2 facile
 | II^{ave} \rightarrow 1 difficile
 | III^{ave} \rightarrow \emptyset

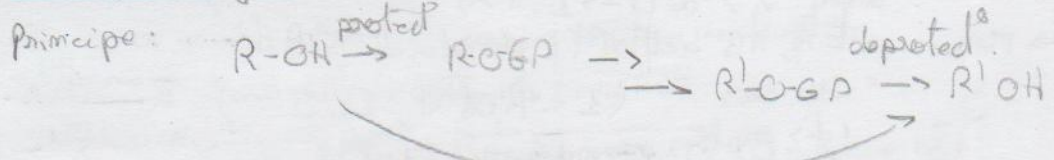
Si formation de mixtes, plus produits appaerissent.

I ou II appelé \circ III, I ou II = nucléophile \rightarrow attaq carbocation III.

→ réaction de Couper

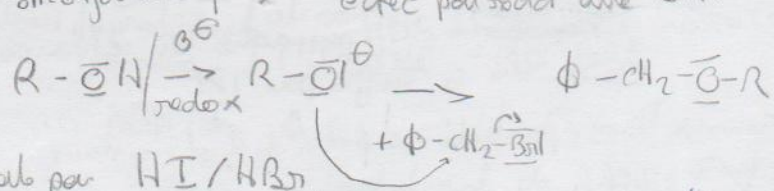
(on est en milieu basique)

Protection de la fonction alcool.

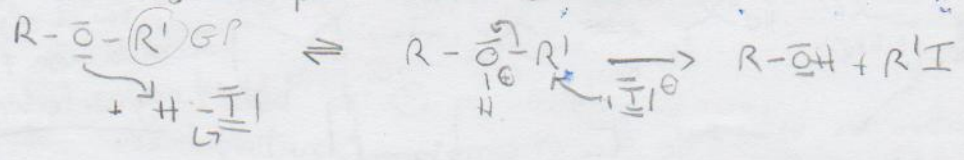


→ prot. / final° orthogale benzilq. - X éteu pou réact° avec OH.

peu Williamson



→ Deprot: générale par HI/HBr



ou hydrogénélyse H_2 sur Pd(cat) // spécifique.
 ↳ selectiv des éthers benzylquas. deprot.