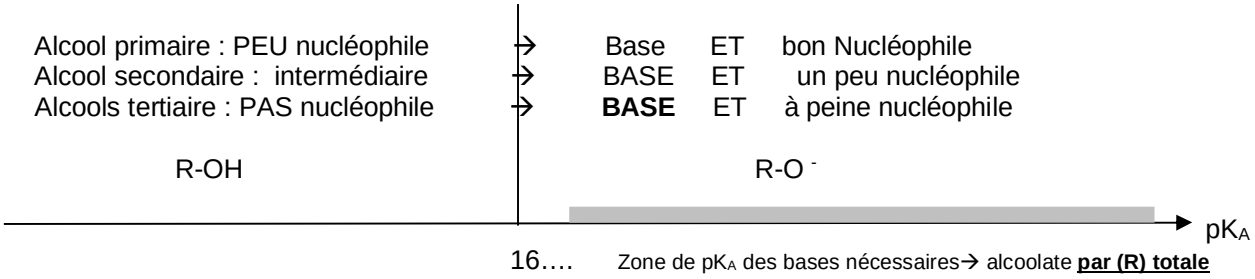
FICHE : ACTIVATION DE LA NUCLEOPHILIE DES ALCOOLS



Les alcoolates sont donc plus nucléophiles que les alcools : Transformer un alcool en alcoolate, s'appelle ACTIVER l'activité nucléophile de l'alcool.

METHODES D'OBTENTION DE L'ALCOOLATE

Réaction Acide / Base : choix de la base B^- :

- Base de $pK_A > 16$, typiquement LDA , H^- , BuLi : transformation totale
- KOH (potasse) , dissoute dans l'alcool anhydre : transformation partielle, mais la consommation du nucléophile alcoolate déplace l'équilibre A/B => suffisant … et pas cher !

- **Réduction de l'alcool par le sodium métal Na** (en milieu anhydre)

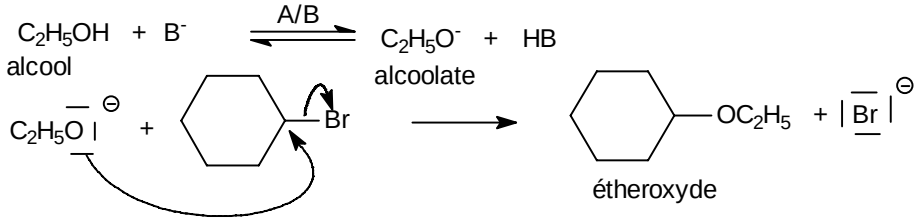
$$ROH + Na \rightarrow Na^+ + RO^- + \frac{1}{2} H_2$$

NO : +I 0 +I 0

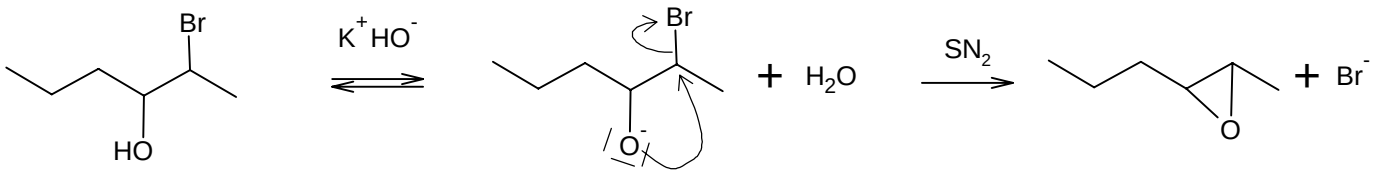
C'est bien une réaction rédox de H qui permet d'obtenir la base alcoolate (sous-produit de la réduction de H)

EXEMPLES D'UTILISATION DE L'ALCOOL ACTIVE

Réaction intermoléculaire de WILLIAMSON => éther



Réaction intramoléculaire de WILLIAMSON => époxyde



La réaction est CONCERTEE (idem SN_2), il faut donc que OH et Br soient disposés en anti pour que la réaction soit possible.
Dans ce cas, en raison d'une probabilité de rencontre optimales, mêmes les alcoolates tertiaires peuvent se comporter comme des nucléophiles.

On retient : en réaction INTRA moléculaire, les caractéristiques nucléophiles et électrophiles (notions cinétiques) sont augmentées, par optimisation de la rencontre entre les 2 sites.