Chapitre XV :
Etude des composés à liaison simple C-O :
Alcools et éthers-oxydes

Plan :

****

I- GENERALITES 7

1- Caractéristiques physiques des alcools et des éther-oxydes 7
a- Caractéristiques spectroscopiques IR et RMN ^1H 7
b- Polarité et liaison hydrogène intermoléculaire 7

2- Préparation des composés à liaison simple C-O 10
a- Préparation des alcools : 10
b- Préparation des éthers-oxydes 12

3- Classes des alcools et formule brute 13
a- Classe des alcools 13
b- Formule brute 13

4- Nomenclature des alcools et éthers-oxydes 13
a- Seule fonction alcool présente ou prioritaire : 13
b- Autre fonction présente et prioritaire : 13
c- Ethers-oxydes : 14

5- Présentation générale de la réactivité des alcools 14
a- Caractère acide des alcools dit aliphatiques 14
b- Caractère acide des alcools aromatiques 15
c- Caractère basique et nucléophile des alcools : ampholytes acido-basiques 16
d- Rupture de liaison C-O et électrophilie des alcools 17

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 20 pages.

Chapitre XV :
Etude des composés à liaison simple C-O :
Alcools et éthers-oxydes

Introduction :

Les alcools R-OH présentant une fonction hydroxyle sont des composés importants en chimie car utilisés dans de nombreux secteurs de l'industrie chimique en tant que :

- ***solvant, polaire et protique*** :
  - ***méthanol***, produit à partir de monoxyde de carbone CO et de dihydrogène H_2 le méthanol est principalement utilisé pour la production de biodiesel ;
  - ***éthanol***, produit par fermentation alcoolique de jus sucré ou par hydratation de l'éthylène ou éthène en milieu acide ;
  - ***propan-2-ol*** ou isopropanol $CH_3CH(OH)CH_3$, produit par réduction de la propanone ou par hydratation en milieu acide du propylène ou propène ; l'isopropanol est utilisé comme désinfectant et comme additif dans l'essence.

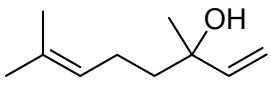
- ***principes actifs*** aux propriétés thérapeutiques importantes :
  - ***taxol*** : anticancéreux (cancer du sein, poumon ou ovaire) ;

- ***composés organiques*** aux applications industrielles en ***cosmétique***, en parfumerie :
  - ***linalol*** : essence de lavande ;
  - ***menthol*** : essence de menthe ;

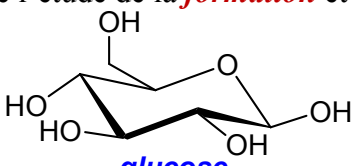
- ***agent*** de formation de ***polymères***, de ***mousses*** aux applications diverses (polyester…) ;
  - ***éthylèneglycol*** ou éthan-1,2-diol utilisé comme anti-gel et dans la formation de téréphtalate d'éthylène, plastique utilisé pour les bouteilles de boisson ;

- ***molécule*** responsable du métabolisme des cellules vivantes ou intervenant dans certains mécanismes (***glucose***, ***rétinol*** responsable des processus mis en jeu dans la vision).

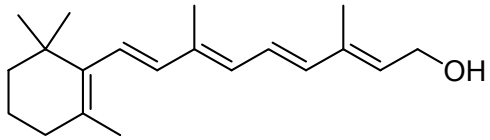
Un grand nombre de composés naturels possèdent cette ***fonction hydroxyle*** (-OH) caractéristique d'un ***alcool*** : d'où l'importance de l'étude de la ***formation*** et de la ***réactivité*** des alcools.



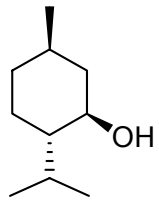
linalol



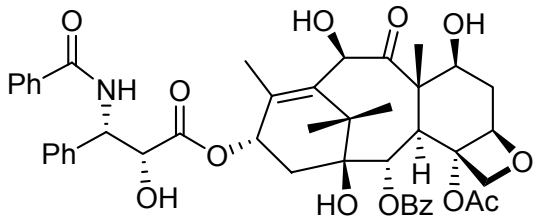
glucose



rétinol



menthol



taxol

Ac : CH_3CO
Bz : PhCO

Exemples d'alcools aux applications diverses

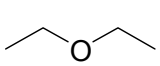
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 20 pages.

La réactivité générale des alcools présentée à la fin de ce chapitre est très variée.

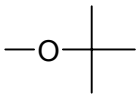
Les ***éther-oxydes*** sont des molécules organiques où un atome d'oxygène est lié à 2 groupes alkyles. Les ***éther-oxydes*** peuvent être :

- ***symétriques*** R-O-R : 2 groupes alkyles identiques R liés à un même atome d'oxygène
- ou ***dissymétriques*** R-O-R' : 2 groupes alkyles différents R et R' liés à un même atome d'oxygène
- ***cycliques*** ou ***acycliques*** :



éthoxyéthane ou diéthyléther ou éther

éther-oxyde symétrique acyclique



méthoxytert-butyléther ou MTBE

dissymétrique acyclique



oxacyclopentane tétrahydrofurane ou THF

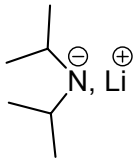
cyclique

Les ***éther-oxydes*** sont principalement utilisés en tant que :

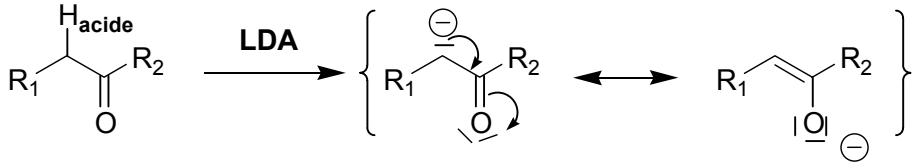
- ***solvant polaire et aprotique***, ***basique au sens de Lewis*** :

éthoxyéthane ou diéthyléther ou éther Et_2O
2-méthoxy-2-méthylpropane ou méthoxy-*tert*-butyle éther *ou MTBE,*
oxacyclopentane ou tétrahydrofurane ou THF ;

Les ***éthers-oxydes*** sont généralement utilisés en tant que solvant notamment lors de la formation et réactivité d'organométalliques (cf Cours organomagnésien) ou l'utilisation de base forte telle que le LDA (diisopropylamidure de lithium) utilisée pour transformer une cétone ou en aldéhyde en son énolate, nucléophile carboné/oxygéné :



LDA ou diisopropylamidure de lithium

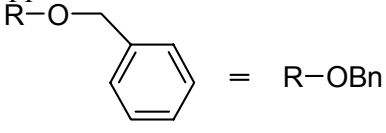


R_1 : groupe alkyle
R_2 : groupe alkyle si **cétone**
H si **aldéhyde**

énolate

Utilisation du LDA pour former l'énolate d'un aldéhyde ou d'un cétone

- ***groupe protecteur des alcools,*** suppression du H acide de l'alcool vis-à-vis de composés basiques :

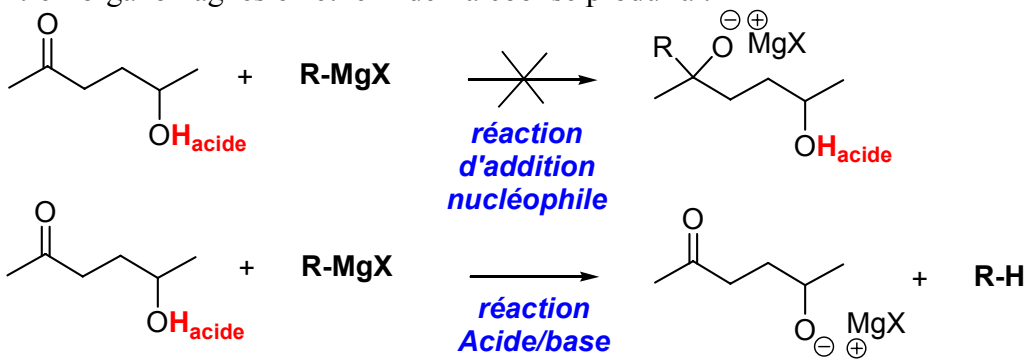


éther benzylique
groupe protecteur des alcools
Ethers-oxydes benzyliques

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

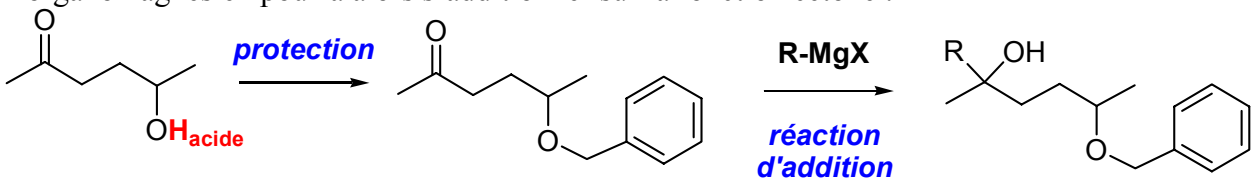
Extrait gratuit de document, le document original comporte 20 pages.

Par exemple, si l'on souhaite faire réagir un organomagnésien R-MgX sur une molécule organique polyfonctionnelle telle qu'une hydroxy-cétone (5-hydroxyhexan-2-one), l'addition nucléophile de l'organomagnésien R-MgX sur la fonction cétone n'aura pas lieu. En effet, seule la réaction acido-basique entre l'organomagnésien et le H de l'alcool se produira :



Réactivité d'un organomagnésien vis-à-vis d'une molécule polyfonctionnelle telle qu'une hydroxy-cétone

Une solution est de ***protéger*** l'alcool et d'éliminer ainsi le H acide en formant un éther-oxyde. L'organomagnésien pourra alors s'additionner sur la fonction cétone :



Protection et réaction de l'organomagnésien

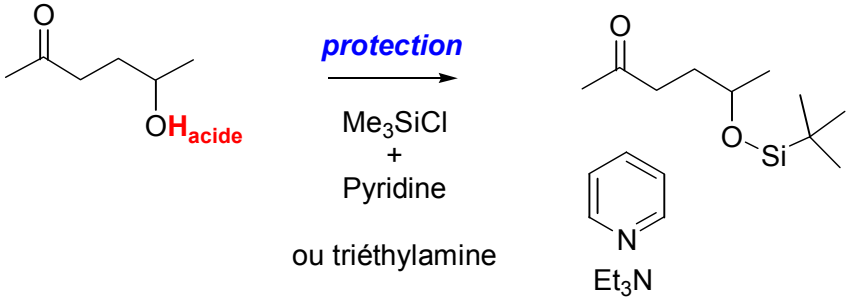
Une étape de ***déprotection*** permet de « retrouver » la fonction alcool :



Etape de déprotection

Plusieurs conditions opératoires permettent de réaliser cette étape de ***déprotection***. Elles sont cependant hors programme.

A noter que les ***éthers de silicium*** sont également des groupes protecteurs des ***alcools***. Ces éthers sont formés à partir d'alcools et de chlorure silylé en présence d'une base faible telle que la triéthylamine ou la pyridine :



Protection et réaction de l'organomagnésien

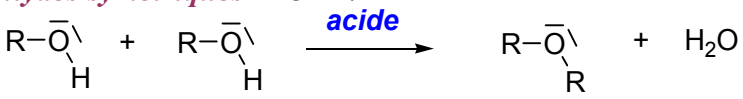
L'***intérêt*** des éthers silylés est de permettent une protection sélective d'une molécule poly-hydroxylée. Les conditions de déprotection sont également nombreuses (mais hors programme).

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 20 pages.

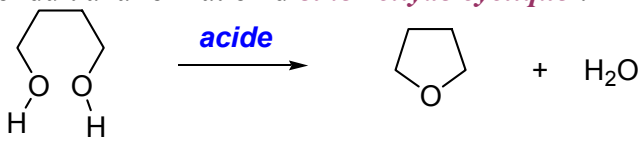
Les ***éthers-oxydes*** sont généralement des composés de synthèse, préparés éventuellement à partir :

- des ***alcools*** selon une réaction de ***déshydratation intermoléculaires*** en milieu acide, l'acide permettant de rompre la liaison C-O peu polarisable. Il s'agit d'une réaction de ***substitution nucléophile,*** entre l'alcool rendu électrophile en milieu acide et une autre molécule d'alcool nucléophile par l'un des doublets non-liants portés par l'oxygène. Cette réaction est appliquée à la formation des ***éthers-oxydes symétriques*** R-O-R :



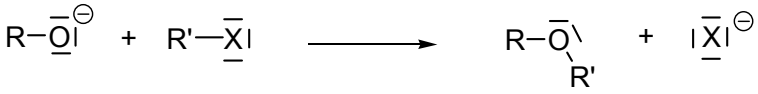
Formation d'éthers oxydes symétriques en milieu acide par déshydratation intermoléculaire

En milieu acide, un diol conduit à la formation d'***éther-oxyde cyclique*** :



Formation d'éthers oxydes cycliques en milieu acide par déshydratation intramoléculaire d'un diol

- ou d'un ***alcool*** transformé en ***alcoolate*** à l'aide d'une base et d'un ***halogénoalcane*** selon la synthèse de ***Williamson***. Il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile entre un alcoolate RO^- ***nucléophile*** et un halogénoalcane R'X ***électrophile***. Cette réaction est appliquée à la formation d'***éthers-oxydes dissymétriques*** R-O-R' :

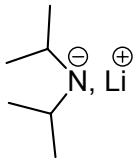


Formation d'éthers oxydes dissymétriques selon la synthèse de Williamson

Les ***éthers-oxydes*** sont généralement utilisés en tant que solvant ***polaire***, ***aprotique*** et ***basique au sens de Lewis***, notamment lors :

-de la formation et réactivité d'organométalliques (cf Cours organomagnésien)

-ou l'utilisation de base forte telle que le LDA ou diisopropylamidure de lithium :



LDA ou diisopropylamidure de lithium

Les ***époxydes*** appartiennent à une famille d'***éthers-oxydes cycliques*** particulière. Il s'agit d'***éthers-oxydes cycliques***, cycle comprenant un atome d'oxygène et deux atomes de carbone :



oxirane
oxacyclopropane
ou oxyde d'éthylène

Exemples d'époxydes

Les ***époxydes*** sont des réactifs ***électrophiles***. L'électrophilie est due :

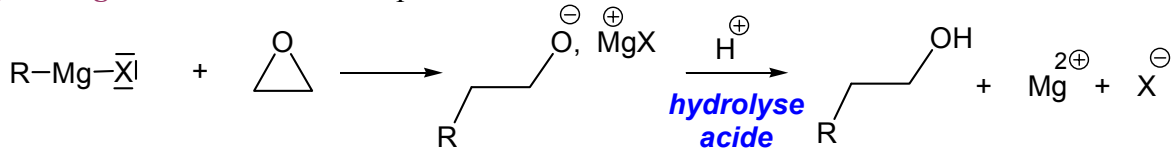
-à la tension du cycle à trois atomes

-et à la différence d'électronégativité entre le carbone et l'oxygène

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

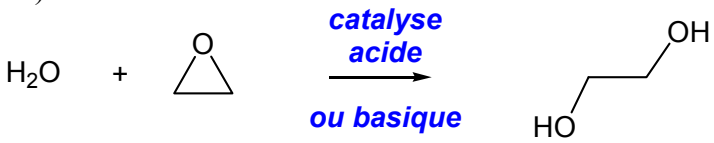
Extrait gratuit de document, le document original comporte 20 pages.

La réactivité des ***époxydes*** en tant que réactifs ***électrophiles*** sera illustrée dans le cours sur la réactivité des ***organomagnésiens*** en classe de Spéciale PC :



Exemples de réactivité des époxydes

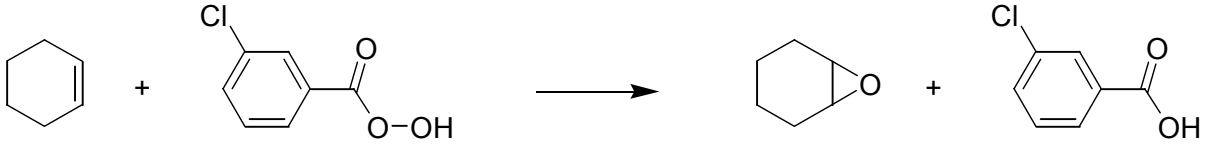
La réactivité des ***époxydes*** en tant que réactifs ***électrophiles*** sera également illustrée vis-à-vis de l'eau (hydrolyse basique ou acide) conduisant à la formation de ***diols*** :



Exemples de réactivité des époxydes

Les ***époxydes*** sont des réactifs de synthèse formés en général à partir des ***alcènes*** correspondant par action :

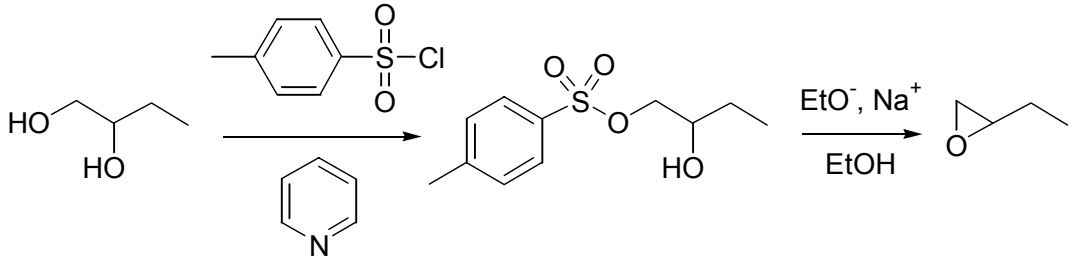
- d'un ***acide carboxylique en présence de peroxyde d'hydrogène*** H_2O_2 (formation *in situ* d'un acide peroxocarboxylique)
- ou d'un ***acide peroxocarboxylique*** tel que l'acide *méta*-chloroperoxobenzoïque ou **m-CPBA** :



***m*-CPBA**

Formation d'époxyde à partir de m-CPBA

Les ***époxydes*** peuvent être formés à partir de diol dont l'une des fonctions hydroxyles (la moins encombrées) est transformée en esters d'acide sulfonique. Le traitement en milieu basique permet de réaliser la formation de l'époxyde selon une réaction de ***substitution nucléophile intramoléculaire*** :

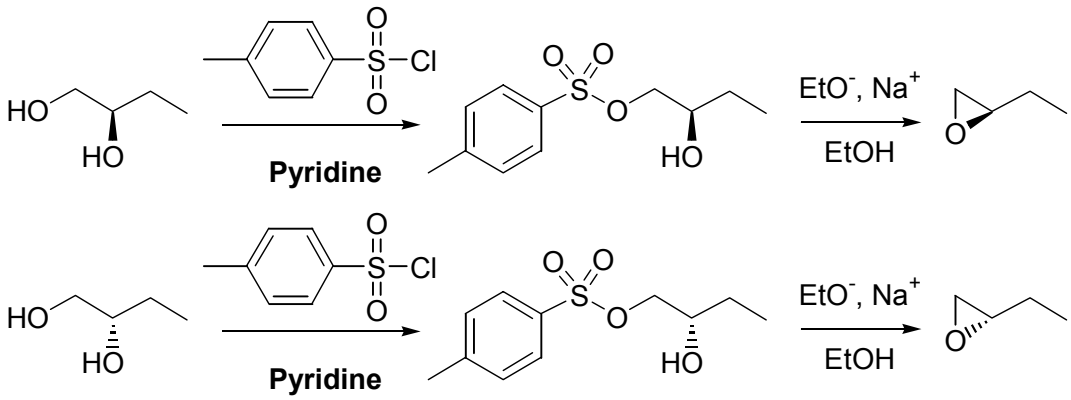


Exemples de formation d'époxydes

Ce type de transformation est particulièrement intéressant pour la formation d'***époxydes*** optiquement actif :

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 20 pages.



Exemples de formation d'époxydes optiquement purs

I- Généralités

1- Caractéristiques physiques des alcools et des éther-oxydes

a- Caractéristiques spectroscopiques IR et RMN ^1H

Les alcools présentent en ***spectroscopie IR*** (spectroscopie Infra-Rouge, domaine de nombre d'onde compris en 750-4000cm^{-1}) une bande d'absorption **large** pour des nombres d'onde compris entre 3200-3600 cm^{-1}, caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison O-H. Cette bande d'absorption est généralement large en raison des liaisons hydrogène intermoléculaires.
On peut également observer une bande fine et peu intense vers 3600 cm^{-1}, caractéristique de la vibration d'une liaison O-H, « libre » de liaison hydrogène.

A noter que la vibration de la liaison C-O est située vers 1000 cm^{-1}, soit dans l'***empreinte digitale*** du spectre IR (partie du spectre IR où de nombreuses bandes de vibration et de rotation sont observées, donc difficilement exploitables).

Le déplacement chimique en ***spectroscopie RMN ^1H*** d'un proton lié à l'atome d'oxygène O-H est entre 1,6 et 6 ppm (partie par million). La plage de ce déplacement chimique est large en raison des liaisons hydrogène qui affectent plus ou moins le blindage/déblindage du i signal de ce type de proton.
Le signal de ce type de proton à caractère acide disparaît par ajout d'eau lourde (D_2O) en raison de l'échange dû à l'équilibre acido-basique entre le proton et le deutérium. Bien que le noyau de deutérium possède lui aussi un spin nucléaire non-nul, le signal du deutérium n'est pas observé car apparaissant à des fréquences bien différentes de celle de l'hydrogène :

$$R\text{-}OH + D_2O \rightleftarrows R\text{-}OD + HDO$$

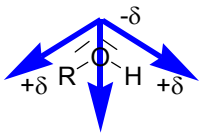
La présence de l'oxygène déblinde fortement les signaux des protons liés au carbone portant cet atome d'oxygène. Leur déplacement chimique est 3,3 et 4,2 ppm en général.

b- Polarité et liaison hydrogène intermoléculaire

Les molécules d'alcools possèdent un moment dipolaire permanent élevé en raison :

- de la différence d'***électronégativité*** entre l'atome de carbone et d'oxygène
- et de la ***géométrie coudée*** (type AX_2E_2) autour de l'atome d'oxygène

La somme des moments dipolaires orientés de l'oxygène vers le carbone ou de l'oxygène vers l'hydrogène est non-nulle :

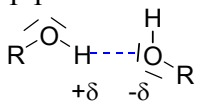


Polarité des alcools

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 20 pages.

Les alcools R-OH (comme les amines primaires R-NH_2 ou secondaires R_1R_2NH ou encore les thiols R-SH) peuvent engager des ***liaisons hydrogène intermoléculaires*** (hydrogène lié à un atome d'oxygène ou d'azote ou de soufre beaucoup plus électronégatif) :



Liaisons hydrogène intermoléculaires

Ces ***liaisons hydrogène intermoléculaires*** sont responsables :

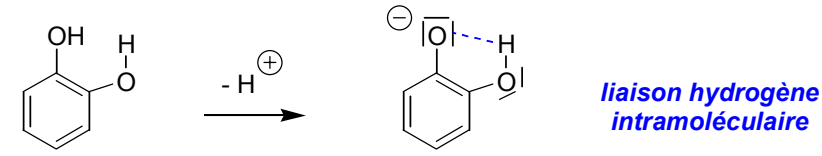
- de la ***solubilité partielle des alcools dans l'eau***
  - interactions électrostatiques de type ***Keesom*** entre les moments dipolaires permanents de l'eau et de l'alcool ;
  - et interactions spécifiques par liaison hydrogène.

A noter que le méthanol et l'éthanol sont solubles dans l'eau en toute proportion. La solubilité de l'alcool diminue dès que la chaîne alkyle présente un nombre important d'atome de carbone. En effet, la chaîne alkyle est lipophile alors que la fonction hydroxyle est hydrophile.

- de ***température d'ébullition*** $T_{éb}$ ou de ***température de fusion*** T_{fus} particulièrement élevées par rapport aux alcènes ou aux halogénoalcanes à même chaîne carbonée (température d'ébullition de l'éthanol de 78 °C alors que celle de l'éthène ou éthylène est de –104 °C).
  En effet, les interactions électrostatiques de type Keesom entre les moments dipolaires permanents des molécules d'alcools sont responsables de la cohésion à l'état solide ou liquide.
  De plus, les interactions spécifiques par liaisons hydrogène intermoléculaires assurent une cohésion supplémentaire entre les molécules d'alcools à l'état solide ou liquide est particulièrement importante, d'où des températures élevées observées pour les changements d'état, solide-liquide ou liquide-vapeur.

A noter la possibilité d'observer des ***liaisons hydrogène intramoléculaires*** responsables de la stabilité particulière de certains intermédiaires ioniques.

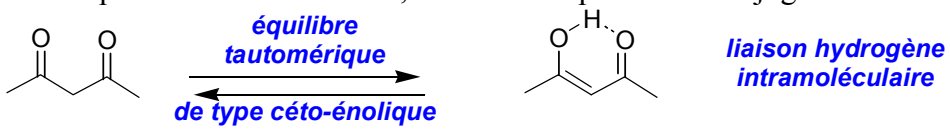
- de la valeur aussi faible du pKa du catéchol ou 1,2-dihydroxybenzène pour sa première acidité ($pK_a < 10$) :



catéchol

Liaisons hydrogène intrarmoléculaires

- de la stabilité particulière d'***énol*** de 1,3dicétone en plus de la conjugaison :



système π conjugué

Liaisons hydrogène intrarmoléculaires

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 20 pages.