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

Plan :

****

III- DESHYDRATATION INTRAMOLECULAIRE EN MILIEU ACIDE : ELIMINATION D'EAU ET FORMATION D'ALCENES 2

1- Présentation 2
- *a- Réaction inverse de l'hydratation en milieu acide des alcènes 2*
- *b- Contrôle thermodynamique 3*
- *c- Exemple 3*

2- Conditions opératoires 3
- *a- Catalyse acide 3*
- *b- Distillation hétéroazéotropique 4*

3- Résultats expérimentaux 5
- *a- Régiosélectivité : Règle de Zaïtsev 5*
- *b- Diastéréosélectivité selon le type de réaction d'élimination E1 ou E2 5*

4- Exemples et mécanismes limites E1 ou E2 6
- *a- Mécanisme d'élimination unimoléculaire E1 7*
- *b- Mécanisme d'élimination bimoléculaire E2 8*

5- Réactions d'élimination E1 ou E2 sur esters sulfoniques 9
- *a- Présentation 9*
- *b- Intérêt 9*
- *c- Mécanisme E1 ou E2 10*

****

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 12 pages.

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

Les ***alcools*** R-OH peuvent conduire, en milieu acide, à la formation :

- d'***éthers-oxydes symétriques*** R-O-R, cycliques ou acycliques selon une réaction de substitution nucléophile de type SN1 ou SN2 selon la classe de l'alcool (***déshydratation intermoléculaire***) ;
- d'***alcènes*** selon une réaction de β-élimination ou 1,2-élimination d'une molécule d'eau de type E1 ou E2 (***déshydratation intramoléculaire***) ; cette réaction est ***renversable***, la réaction d'hydratation en milieu acide de l'alcène étant la réaction indirecte (cf. Cours de Spéciale) ;
- d'***halogénoalcanes*** R-X, selon, à nouveau, une réaction de ***substitution nucléophile*** de type SN1 ou SN2 selon la classe de l'alcool, à partir :
  - d'acide hydrohalogéné HX, pour lequel l'anion halogénure X^- est suffisamment nucléophile ; c'est le cas pour un anion chlorure, Cl^-, ou bromure Br^- ; pour le fluorure d'hydrogène HF, l'anion fluorure F- est trop peu nucléophile (car très peu polarisable), l'acide étant de plus faible (difficulté à former un ion alkyloxonium $R-OH_2^+$) ; l'iodure d'hydrogène HI est quant à lui trop acide et conduit essentiellement à des produits d'élimination ;
  - d'esters sulfoniques traités par du fluorure ou de l'iodure de potassium pour former respectivement selon une réaction de ***substitution nucléophile*** un fluoro R-F ou iodoalcane R-I.

Nous allons dans ces paragraphes étudier successivement ces deux derniers types de transformations chimiques des alcools.

III- Déshydratation intramoléculaire en milieu acide : *élimination d'eau et formation d'alcènes*

1- Présentation

a- Réaction inverse de l'hydratation en milieu acide des alcènes

Traité en ***milieu acide et à chaud***, un alcool se déshydrate en ***alcène*** selon une réaction d'***élimination uni ou bimoléculaire***. La réaction de déshydratation intramoléculaire d'un alcool est ***renversable***. Il y a donc nécessité de déplacer l'équilibre dans le sens souhaité, soit de la formation de l'alcène à partir de l'alcool soit dans le sens inverse.

La réaction inverse est la réaction d'***hydratation des alcènes*** en milieu acide étudiée dans le cours de Spéciale.

A noter également que la réaction de ***déshydratation intramoléculaire en milieu acide***, réaction d'***élimination*** intramoléculaire d'eau, est en compétition avec la réaction de formation en milieu acide d'éthers-oxydes symétrique selon une réaction de déshydratation intermoléculaire, ***substitution nucléophile uni ou bimoléculaire***.

La réaction d'***élimination*** est favorisée par rapport à la ***substitution nucléophile*** à ***haute température***. En effet, l'alcène formé est plus ***stable thermodynamiquement*** que l'éther-oxyde issu de la réaction de substitution nucléophile formé rapidement.
On parle de ***contrôle thermodynamique***. La formation de l'éther-oxyde est favorisée à basse température sous ***contrôle cinétique***.

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 12 pages.

L'***équilibre*** est déplacé dans le sens de formation de l'alcène :

- par ***élimination physique*** d'eau et d'alcène : ***distillation hétéroazéotropique*** car l'eau et l'alcène ne sont pas ***miscibles*** à l'état liquide alors que la vapeur éliminée contient l'eau et l'alcène gazeux ; le diagramme binaire alcène-eau présente un point ***hétéroazéotropique*** pour lequel à une température fixée, on a présence de 3 phases : 2 phases liquides non miscibles et une phase gazeuse (cf. Cours de Spéciale PC). La température de ce point ***hétéroazéotropique*** où la phase vapeur apparaît est inéfrieure aux températures d'ébullition de l'eau et de l'alcène donc au moins inférieure à 100 °C.

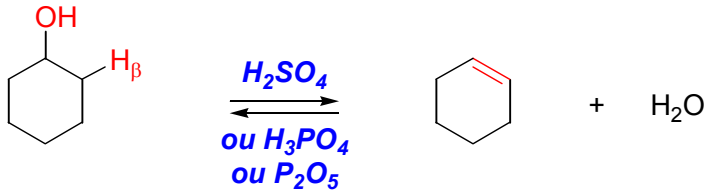
- et par ***élimination chimique*** de l'eau, l'acide de Brönsted utilisé comme catalyseur (car facilitant la rupture de la liaison C-OH très peu polarisable) sert de ***déshydratant***. En effet, il s'agit en général d'un acide fort tel que l'acide sulfurique en présence duquel l'eau formée est transformée en ion oxonium H_3O^+.

b- Contrôle thermodynamique

A température élevée, la réaction d'élimination est ***favorisée***. Il s'agit d'un ***contrôle thermodynamique***, l'alcène formé étant plus ***stable thermodynamique*** que le produit de substitution nucléophile, l'éther-oxyde. Ce dernier est au contraire formé préférentiellement à basse température (***contrôle cinétique***), car formé selon la réaction la plus rapide.
La formation de l'alcène suivra la ***règle de Zaïtsev*** en général. On formera l'***alcène*** le ***plus substitué*** et de façon générale le ***plus stable***.

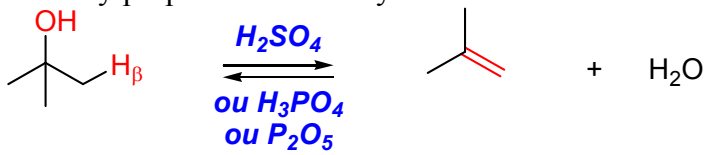
c- Exemple

Ainsi le cyclohexanol traité à chaud dans l'acide sulfurique ou phosphorique concentrés se déshydrate en cyclohexène :



Déshydratation en milieu acide de cyclohexanol

Le *tert*-butanol ou 2-méthylpropan-2-ol se deshydrate en milieu acide en 2-méthylpropène :



Déshydratation en milieu acide de tert-butanol

2- Conditions opératoires

a- Catalyse acide

La réaction de ***déshydratation intramoléculaire*** d'un alcool, comme celle d'hydratation d'un alcène, nécessite un ***catalyseur acide*** afin de rompre la liaison C-O et obtenir ainsi un meilleur nucléofuge.

On utilise :

- un ***acide de Brönsted*** tel que :
  - l'acide sulfurique H_2SO_4
  - ou l'acide phosphorique H_3PO_4 dont les bases conjuguées sont peu nucléophiles,
  - le pentaoxyde de diphosphore P_2O_5, qui en présence d'eau donne l'acide phosphorique selon la réaction :

$$P_2O_5 + 3\ H_2O \rightarrow 2\ H_3PO_4$$

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 12 pages.

La catalyse est ***homogène***, l'acide sert également de déshydratant car il s'agit d'un fort qui réagit totalement avec l'eau.

On peut utiliser également un ***acide de Lewis*** tel :
- l'alumine Al_2O_3,
- la thorine, ThO_2
- ou un zéolithe (oxyde de zirconium et d'aluminium).

La catalyse est alors ***hétérogène***, ces acides étant solides, il est alors aisé de les éliminer après réaction par filtration.

b- Distillation hétéroazéotropique

L'équilibre de ***déshydratation intramoléculaire*** en milieu acide d'un alcool est ***déplacé*** vers la formation de l'alcène par ***distillation hétéroazéotropique*** de l'alcène et l'eau. L'apport de chaleur permet en outre de favoriser la réaction d'élimination. On peut donc utiliser un ***montage à distiller*** pour éliminer l'alcène et l'eau formés.

En effet, l'alcène est beaucoup plus volatil que l'alcool de départ :
- l'alcool est ***polaire et protique***, d'où de fortes interactions électrostatiques intermoléculaires de type ***Keesom*** et l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires expliquent la forte associant des molécule d'alcools entre elles, ce qui explique leur température d'ébullition élevée ;
- l'alcène, au contraire est très ***peu polaire et aprotique***, d'où de faibles interactions électrostatiques intermoléculaires entre les molécules d'alcènes, ce qui explique leur température d'ébullition faible.

En général, la vapeur condensée a une composition fixée en alcène et en eau. Ces deux espèces chimiques sont non miscibles à l'état liquide. En effet, l'alcène est ***peu polaire et aprotique*** contrairement à l'eau.

Le diagramme de phases binaire liquide-vapeur présente un ***point hétéroazéotropique*** : en ce point coexistent trois phases, deux phases liquides non miscibles (alcènes et eau à l'état liquide non miscibles) et une phase vapeur contenant l'alcène et l'eau. La température du ***point hétéroazéotropique*** est inférieure aux températures d'ébullition de l'alcène et de l'eau (donc au moins inférieure à 100 °C).

Il s'agit d'une ***distillation dite hétéroazéotropique*** (cf. Cours de Spé, ***Equilibres binaires liquide-vapeur***).

On peut aussi utiliser un montage de type ***Dean Stark*** pour réaliser cette ***distillation hétéroazéotropique***. Il s'agit :
- d'un ballon surmonté d'un tube coudé,
- tube relié à une éprouvette éventuellement graduée,
- éprouvette surmontée d'un réfrigérant double enveloppe :

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 12 pages.