

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
<i>a- Réaction inverse de l'hydratation en milieu acide des alcènes</i>	<i>2</i>
<i>b- Contrôle thermodynamique</i>	<i>3</i>
<i>c- Exemple</i>	<i>3</i>
2- Conditions opératoires	3
<i>a- Catalyse acide</i>	<i>3</i>
<i>b- Distillation hétéroazéotrope</i>	<i>4</i>
3- Résultats expérimentaux	5
<i>a- Régiosélectivité : Règle de Zaitsev</i>	<i>5</i>
<i>b- Diastéréosélectivité selon le type de réaction d'élimination E1 ou E2</i>	<i>5</i>
4- Exemples et mécanismes limites E1 ou E2	6
<i>a- Mécanisme d'élimination unimoléculaire E1</i>	<i>7</i>
<i>b- Mécanisme d'élimination bimoléculaire E2</i>	<i>8</i>
5- Réactions d'élimination E1 ou E2 sur esters sulfoniques	9
<i>a- Présentation</i>	<i>9</i>
<i>b- Intérêt</i>	<i>9</i>
<i>c- Mécanisme E1 ou E2</i>	<i>10</i>

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 *renversible*, 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 :
 - o 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 ;
 - o 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 *renversible*. 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*.

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 inférieure 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^+ .

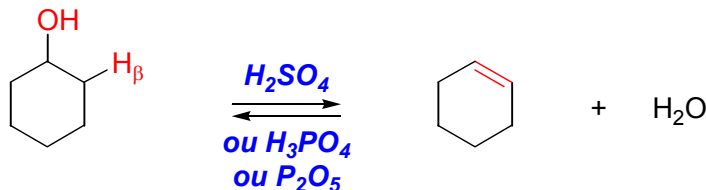
b- Contrôle thermodynamique

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 Zaitsev** en général. On formera l'**alcène le plus substitué** et de façon générale le **plus stable**.

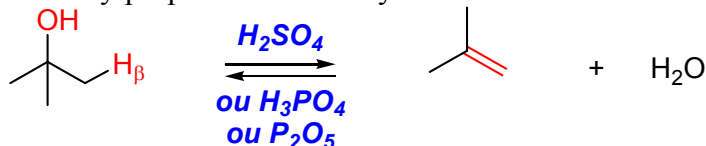
c- Exemple

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 déshydrate 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 :



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 thorie, 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 association des molécules 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 :