

# LC.9 Composés à liaisons simples carbone-oxygène

Leo

Niveau :PCSI

## Table des matières

1	Présentation générale des alcools . . . . .	1
1.1	Définition et nomenclature . . . . .	1
1.2	Etat naturel et usage . . . . .	2
1.3	Structures et propriétés physiques des alcools . . . . .	2
1.4	Caractéristiques chimiques des alcools - Activation des alcools . . . . .	2
2	Les alcools au service de la synthèse organique . . . . .	3
2.1	Obtention d'étheroxydes par synthèse de Williamson . . . . .	3
2.2	Obtention d'halogénolacane à partir des alcools . . . . .	4
2.3	Obtention d'alcènes : déshydratation intramoléculaire des alcools . . . . .	5

## Composés à liaisons simples carbone-oxygène

Alcools (extraction naturelle ou préparés par synthèse) et éthers (peu réactifs, utilisés en solvants)

### 1 Présentation générale des alcools

#### 1.1 Définition et nomenclature

Définition : les alcools sont des hydrocarbures dont un atome d'hydrogène a été remplacé par un groupe hydroxyle -OH

Nomenclature : le nom de l'alcool se termine par -ol (la chaîne principale doit contenir la fonction hydroxy). pour les polyols, on s'arrange pour mettre un numéro faible sur la première fonction. Diols courants : éthylène glycol, propylène glycol, glycérol. Si la fonction n'est pas prioritaire, on le désigne par le préfixe hydroxy (**ordre de priorité : acide carboxylique, > cétone > alcool > amine**). Attention : les phénols ne sont pas des alcools (autre catégorie), et la base conjuguée des alcools est l'ion alcoolate

### 1.2 Etat naturel et usage

La fonction alcool est l'une des plus présente dans la nature (notamment dans les oses présents dans le monde végétal -structure- et le monde animal -énergie-). On les retrouve également à l'état de trace dans certains végétaux (le (-)-patchoulol, un des constituants principaux de l'essence de patchouli

La production mondiale de méthanol est supérieure à  $10^7$  t/an dont 70% à 90% sont utilisés par l'industrie, en particulier pour le MTBE (additif des carburants). Le méthanol est aussi utilisé dans des solvants de peinture ou pour la synthèse de précurseur du plexiglas.

La production d'éthanol synthétique est de  $3 \times 10^6$  t/an, tandis que pour l'éthanol biosynthétique on dépasse  $10^7$  t/an. Il est utilisé également dans les carburants (73% aux USA).

L'éthylène et propylène glycol sont utilisés comme antigel, et pour la préparation de polyesters comme le PET (étanche au  $\text{CO}_2$ , pour des bouteilles de limonade). la préparation de films, résines et fibres polyesters consomme près de 80% de la production mondiale d'éthylène glycol ( $10^7$  t/an)

### 1.3 Structures et propriétés physiques des alcools

Structure

- longueurs de liaisons  $l_{C-O} = 145$  pm et  $l_{O-H} = 96$  pm
- Energies de liaisons  $E_{C-O} = 358$  kJ/mol et  $E_{O-H} = 459$  kJ/mol  $E_{C-H} = 411$  kJ/mol

Propriétés physiques des alcools :

- Polarité : Alcools = molécules polaires (électronégativité de Pauling 3.5 pour O et 2.5 pour C) en géométrie coudée. Conséquence : carbone électrophile et oxygène nucléophile
- Etat physique : Constantes physiques des alcools plus élevées que celles des alcanes associés Méthane gaz à température ambiante ( $T_{fus} = -182.5^\circ\text{C}$ ,  $T_{eb} = -161.7^\circ\text{C}$ ) alors que méthanol liquide à température ambiante ( $T_{fus} = -97.8^\circ\text{C}$ ,  $T_{eb} = 65^\circ\text{C}$ ) à cause des LH (expliquent la bande large vers  $3300\text{ cm}^{-1}$  en IR)

### 1.4 Caractéristiques chimiques des alcools - Activation des alcools

**Comportement A/B des alcools** Etude du caractère acide des alcools : pKa du couple alcool/alcoolate entre 16 et 18 (15.9 pour éthanol/éthanolate). Les alcools sont donc des acides indifférents dans l'eau, tandis que les alcoolates sont des bases fortes dans l'eau (cas particulier des phénols pKa  $\approx 10$  car mésomérie).

Obtention des alcoolates :

- Réaction A/B avec une base plus forte (ex : amidure de sodium dans  $\text{NH}_3$  pKa du couple  $\approx 28$ , ou hydruure de sodium pKa ( $\text{H}_2/\text{H}^-$ ) = 35). Dans de nombreux cas cependant il suffit de les générer en faible quantité avec de la soude par exemple)
- Réaction oxred avec des métaux alcalins (Na(s) ou Li(s)) pour réduire le proton de l'alcool

## L. Titre

Etude du caractère basique des alcools : A cause des doublets sur l'oxygène, les alcools peuvent capter un proton  $pK_a(\text{ROH}_2^+/\text{ROH}) = 2$  Les alcools sont donc des bases indifférentes dans l'eau, tandis que les ions alkyoxoniums sont des acides forts dans l'eau. On peut retrouver la formation de  $\text{ROH}_2^+$  en présence d'HCl concentré  $pK_a = -7$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $pK_a = -9$  (cas particulier du phénol :  $pK_a = -7$  car doublet libre de O moins disponible par mésomérie)

**Caractère nucléophile des alcools et alcoolates** Nucléophilie = concept cinétique traduisant la facilité du don d'un doublet électronique. Ce caractère dépend de la charge, de l'électronégativité, de la polarisabilité (donc taille, car doublet plus facilement cédé si loin du noyau) et encombrement stérique. Remarque : le solvant est également important. Conséquences :

- $\text{ROH} < \text{RO}^-$
- méthanol > primaire > secondaire > tertiaire (idem pour alcoolate)
- Pour le phénol, le doublet est engagé en mésomérie donc peu nucléophile, mais phénolate très nucléophile car très fortement polarisable :  $\text{PhOH} < \text{ROH} < \text{RO}^- < \text{PhO}^-$

Conclusion : passage à l'alcoolate = activation du caractère nucléophile de la fonction alcool

## 2 Les alcools au service de la synthèse organique

### 2.1 Obtention d'étheroxydes par synthèse de Williamson

**A propos des étheroxydes** Ils sont très inertes chimiquement, donc souvent utilisés comme solvant (Diéthyléther, THF). Sauf dans le cas des epoxydes, réactifs à cause de la tension de cycle

**Synthèse de Williamson** Réaction d'un alcoolate (sinon alcool trop lent) avec un halogénoalcane primaire :  $\text{RO}^- + \text{R}'\text{X} = \text{ROR}' + \text{X}^- \text{SN}_2$

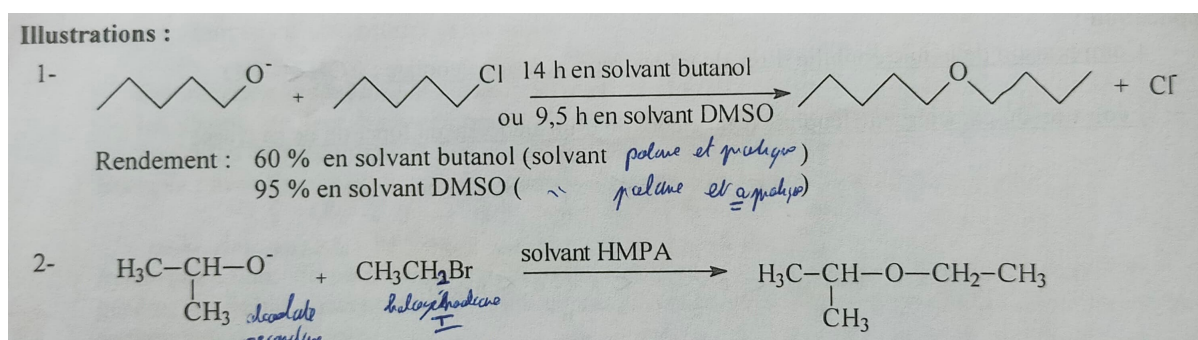


Figure 1 – Exemples Williamson

Remarques :

- Que avec des halogénoalcane primaires ! Car les alcoolates sont des bases fortes en plus d'être des bons nucléophiles, et il y a un risque de réactions d'élimination (négligeable avec halogénoalcane primaire)

- Toujours 2 possibilités pour la synthèse d'un étheroxyde dissymétrique (alcoolate 1 ou alcoolate 2)

**Application : protection du groupe hydroxyle par formation d'étheroxyde benzylique** Les étheroxydes benzyliques sont très stables et peu réactifs. On protège par analogue de Williamson (déprotection puis  $S_N1$  car chlorure de benzyle stable par mésomérie). On déprotège par  $H_2 / Pd$  ( $25^\circ C$ ) ou par action de  $HBr$  ( $PhCH_2OR + HBr = PhCH_2Br + ROH$   $S_N1$  après protonation de l'éther)

**Synthèse des étheroxydes cycliques : Synthèse de Williamson intramoléculaire**  
Exemple de formation du THF à partir du 4-bromo-butanol en présence de soude (la soude aurait pu faire une  $S_N2$  sur le brome mais cette réaction est beaucoup plus lente). Pour favoriser les réactions intramoléculaire, on se place en solution diluées.

Remarques :

- On peut faire des cycles de toute taille car la  $S_N$  est exothermique et compense la tension de cycle
- Souvent une inversion de configuration (on calcule R et S), donc cohérent avec  $S_N2$  Williamson

## 2.2 Obtention d'halogénolacane à partir des alcools

**Action des acides halogéniques  $HX$**   $ROH + HX = RX + H_2O$ . Il y a activation du site électrophile de l'alcool (on forme  $-OH_2^+$  meilleur nucléofuge que  $-OH$  qui ne part pas seul)  $ROH + H^+ = ROH_2^+$  puis  $S_N$  suivant la classe de l'alcool (réaction plus rapide avec tertiaire  $S_N1 >$  secondaire  $S_N1$  ou  $S_N2 >$  primaire où besoin de chauffer et d'utiliser un catalyseur type  $ZnCl_2$ ) avec  $X^-$  comme nucléophile

Application pratique : Test de Lucas : Solution de  $ZnCl_2$  (acide de Lewis) dans  $HCl$  concentré. Réaction instantané avec tertiaire qui forment 2 phases, plus lente (15 min) avec secondaire et impossible sans chauffage pour primaire.

Pdv industriel : Avec  $ZnCl_2$  supporté sur silice à  $380^\circ C$  6 atm, principale méthode de formation du chlorométhane (en recyclant le  $HCl$  d'autres réactions). Remarque : c'est une exception pour les alcools primaires/secondaires car trop compliqué, on préfère les méthodes suivantes

**Action d'agents bromurants ou chlorurants tels que  $PBr_3$ ,  $PCl_3$  ou  $SOCl_2$**   
Les alcools primaires et secondaires réagissent avec  $PBr_3$  (formation de bromoalcane et de l'acide phosphoreux)

Les alcools primaires et secondaires avec le pentachlorure de phosphore  $PCl_5$  (pour former le chloroalcane,  $HCl$  et  $POCl_3$ )

Le chlorure de thionyle fonctionne également :  $ROH + SOCl_2 = RCl + SO_2 + HCl$  (rendement 91%). Plus facile à utiliser en labo car les sous-produits peuvent être captés

par  $\text{NEt}_3$  ou la pyridine. Fonctionne principalement sur les primaires

Pour les iodoalcanes, on génère du triiodure de phosphore in situ (car très réactif) avec  $\text{P} + \text{I}_2$

**Passage par un intermédiaire sulfonate (pour alcool I et II seulement)** La formation d'un ester sulfonique (ou sulfonate d'alkyl) est une alternative longue mais efficace (et avec une meilleure sélectivité). Les principaux sont Ms, Ts et Tf. La rupture de la liaison C-O est très facile car elle permet la formation d'anions sulfonates  $\text{R}'\text{SO}_3^-$  particulièrement stables. le groupement sulfonate étant un très bon site nucléofuge, l'électrophilie du carbone est exaltée :  $-\text{OTf} > -\text{OMs} > -\text{OTs} > -\text{I} > -\text{Br} > -\text{OH}_2^+ > -\text{Cl}$

Obtention des esters sulfoniques à partir de chlorure de sulfonyle :  $\text{R}'-\text{S}(=\text{O})_2-\text{Cl} + \text{R}-\text{OH} = \text{R}'-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OR} + \text{HCl}$ . on se met en milieu basique (pyr,  $\text{NEt}_3$ ) pour neutraliser HCl. C'est une réaction très sensible à l'encombrement stérique (principalement alcool I et un peu II) : permet donc l'activation régiosélective de certains alcools.

On peut passer aux halogénures d'alcane par  $\text{SN}_2$  à partir des esters sulfonates (par exemple, on peut le faire dans un milieu neutre ou basique, et laisser une fonction acétal). On peut généraliser à d'autres SN, comme la formation d'un epoxyde à partir d'un diol

### 2.3 Obtention d'alcènes : déshydratation intramoléculaire des alcools

#### Présentation de la réaction de déshydratation intramoléculaire des alcools

On peut effectuer une déshydratation (formation de  $\text{C}=\text{C}$  avec perte d' $\text{H}_2\text{O}$ ) en chauffant l'alcool en milieu acide sulfurique ou phosphorique. Le mécanisme se fait en 2 étapes : Activation de l'alcool par A/B en milieu acide, puis  $\text{E}_1$  ou  $\text{E}_2$

- Si alcool tertiaire  $\text{E}_1$  : Température peu élevée (80 à 100°C). 1ère étape A/B pour former  $-\text{OH}_2^+$ , ensuite  $\text{E}_1$  : formation d'un carbocation puis attaque d'un H en  $\beta$  par une base (dans ce milieu acide, la meilleure base est  $\text{H}_2\text{O}$ !!). L'ECD est la formation du carbocation. La cinétique est d'ordre 1. Elles sont partiellement stéréosélectives (formation majoritaire de E car plus stable, mais aussi un peu de Z). C'est une réaction non stéréospécifique.
- Si alcool secondaire  $\text{E}_1$  car il n'y a pas de bonne base dans le milieu pour une  $\text{E}_2$
- Si alcool primaire  $\text{E}_2$  mais besoin de chauffer au delà de 180°C

**Réaction compétitive : déshydratation intermoléculaire des alcools** Des alcools I ou II en présence d'acides forts (dont les bases conjuguées sont des mauvais nucléophiles) à des T élevées forment des éthers-oxydes : il s'agit d'une déshydratation intermoléculaire. 1ère étape protonation en milieu acide (activation). 2ème étape :

- III pas de déshydratation intermoléculaires (éthers instables)
- II  $\text{SN}_1$  car mauvais nucléophile
- I  $\text{SN}_2$

## L. *Titre*

---

Cette réaction est souvent parasite (Williamson plus efficace et spécifique). Uniquement pour Diéthyéther et THF. C'est la *température* qui dirige (intramoléculaire nécessite des températures plus élevées). Remarque : les alcools III conduisent toujours aux alcènes.