

# Réactivité Avancée : LES ALCOOLS

## I. RAPPELS



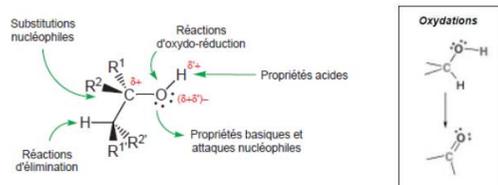
Ethanol (primaire)

L'alcool est une fonction chimique composée du **groupement hydroxyle OH** porté par un **C tétraédrique** ( $sp^3$ ) exceptés les **phénols** (hydroxyle porté par un cycle aromatique) qui possèdent une réactivité particulière



Phénol

L'atome **d'O est plus électronégatif** que celui de C ou d'H, les liaisons sont donc polarisées. Cela crée un **centre électrophile sur le C** et un centre **nucléophile sur le O**, rend le **H acide** et permet la **formation de liaisons H** (qui ont des influences sur la physico-chimie de la molécule, *température d'ébullition par exemple*)

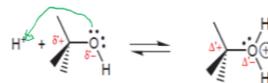


## II. ACIDO-BASICITE DES ALCOOLS

L'alcool est un **amphotère**, il possède des capacités basiques via ses DNL mais il est aussi capable de libérer son proton (il est donc acide)

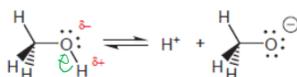
### A/ Basicité Des Alcools

Les alcools sont des **bases très faible** ( $pK_a = -2$ ) mais leurs acides associés, les ions **oxoniums** ( $-H_2O^+$ ) sont eux des **acides forts**



### B/ Acidité Des Alcools

Les alcools sont des **acides faibles** ( $pK_a = 16-18$ ) mais leurs bases associées, les ions **alcoolates** ( $-O^-$ ) sont des **bases fortes très nucléophiles**.



Pour former ces alcoolates, on utilise des bases encore plus fortes (NaH, BuLi) pour déprotoner quantitativement les alcools. On peut aussi utiliser des métaux alcalins Na, Li, K (réaction d'oxydo-réduction)

Les alcools sont donc des bases faibles et des acides faibles, ce qui les rend **assez inertes**, ils sont donc parfaits pour être utilisés en tant que solvants protiques.

**La réactivité des alcools est contrôlée par ses 2 ions associés (alcoolate et oxonium) qui sont, eux, très réactifs. Ils serviront d'intermédiaires réactionnels**

## III. CAPACITES NUCLEOPHILES DES ALCOOLS

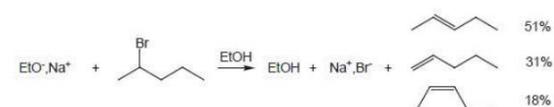
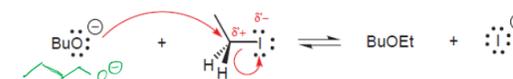
Les **alcoolates** peu encombrés sont d'excellents **nucléophiles** (!/ ils sont aussi très **basiques**, compétitions +++), les alcools le sont beaucoup moins en comparaison.

### Synthèse de Williamson :



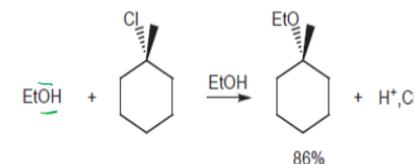
Préparation d'**éther-oxydes** à partir

**d'alcoolates** et d'**halogéno-alcanes**, via un mécanisme de SN2, sur un C primaire



**Sur un C secondaire/tertiaire**, on aura majoritairement des **éliminations** car la molécule sera plus encombrée

Les **alcools**, bien que moins nucléophiles, sont eux aussi capables de réaliser des **SN** (surtout d'ordre 1 car les alcools sont des nucléophiles moyens) et **sans compétition avec les éliminations** car les alcools sont trop peu basiques. On ne fera **jamais d'élimination en utilisant un alcool** en tant que base ++



## IV. ÉLECTROPHILIE

Le groupement **alcool** est un **très mauvais nucléofuge**, cependant, sous sa forme d'**ion oxonium**, il devient un **bon groupement partant**. Il faut donc protoner l'alcool par catalyse acide pour que les réactions puissent se faire

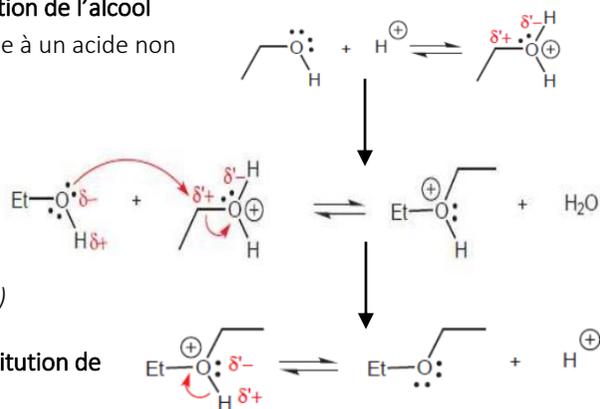
A/ Déshydratation Intermoléculaire avec Acide **NON** Nucléophile : Formation d'Ether-Oxyde

Cette réaction suit un mécanisme de **type SN<sub>1</sub>** ou **2** selon la classe de l'alcool

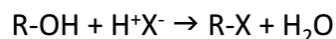
La première étape est la **protonation de l'alcool pour former un oxonium (IR)** grâce à un acide non nucléophile (ex : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Avec ce **bon nucléofuge**, on assiste alors à une SN classique (d'ordre 1 ou 2 selon la classe de l'alcool, ici on a un alcool primaire donc SN<sub>2</sub>)

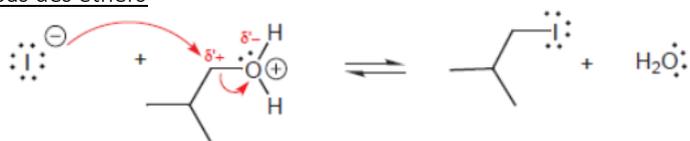
La réaction se termine par la **restitution de la catalyse acide**



## B/ Déshydratation Intermoléculaire avec Acide Nucléophile : Formation d'Halogéno-Alcane

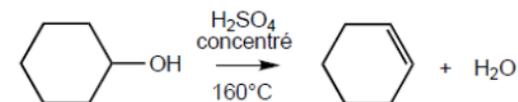


**Même mécanisme que précédemment** sauf qu'on utilise un **halogéno-acide**, qui va libérer un proton pour monter l'alcool en oxonium et un ion halogéné. Or les **halogènes sont de meilleurs nucléophiles que les alcools**, on formera donc préférentiellement des halogéno-alcane et non pas des éthers



## C/ Déshydratation Intramolécule avec Acide et Chauffage : Formation d'Alcènes

C'est une **élimination classique** (Zaitsev etc) après la **protonation de l'alcool**. On utilisera un acide non nucléophile pour éviter les compétitions avec d'autres réactions.

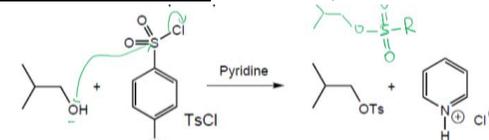


Cette réaction est en **compétition avec la déshydratation intermoléculaire (voir IV.A/)**, on la favorisera en augmentant la température par rapport à cette dernière

## D/ Activation Electrophile

On peut **faire partir les alcools sans les protoner** en les associant à une autre molécule ou en les substituant

Ex : en associant le chlorure de thionyle à un alcool, il devient un excellent nucléofuge



Ex : en utilisant le SOCl<sub>2</sub> on substitue l'alcool par un chlore, on obtient ainsi un nucléofuge correct



## V. OXYDATION

Les alcools peuvent subir des réactions d'oxydation. **Plus une molécule est oxydée, plus elle possède de liaisons avec l'oxygène.**

Un alcool tertiaire ne pourra **pas être oxydé** (pour respecter la règle de l'octet chez le C qui le porte)

Un alcool secondaire pourra être oxydé en **cétone**

