

Chimie Orga - Cours 4 : Les Alcools

Introduction

Les sont des composés très importants. De part la **grande différence d'électronégativité entre le O le H et le C** la molécule est très réactive (le C est électrophile, le O est nucléophile) et **polarisé**. Ils forment d'ailleurs **beaucoup de liaisons hydrogènes**.

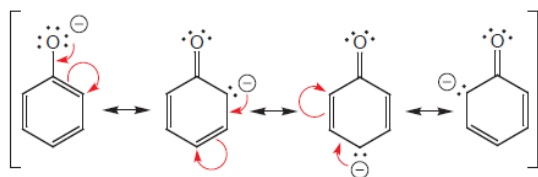
I / Acido-basicité

Les alcools sont des **amphotères**, à la fois acide et base. Leur **pKa est de 16-18**, ce sont des acides très faibles (rarement utilisés tels quels) mais leur base conjuguée, **les alcoolates (O⁻) sont des bases fortes**.

On obtient ces alcoolates par **déprotonation quantitative** (selon une réaction acido-basique avec des bases très fortes) ou par **oxydo-réduction** (avec des métaux alcalins).

La forme protonée des alcools, **l'ion oxonium H₃O⁺** est l'acide conjugué des alcools et possède un **pKa de -2** (c'est donc un acide fort).

Attention : Le **pKa des phénols est de 10** ! Ils sont plus acides et leurs bases conjuguées sont plus stables grâce à la mésomérie.



À retenir → Les alcools sont de mauvais acides/bases mais leurs acides/bases conjugués sont forts !

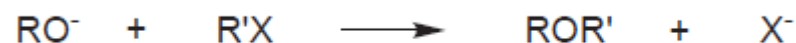
La réactivité des alcools est principalement due à leurs ions conjugués : d'alcoolates et ions oxoniums.

II / Réactivité

A/ Nucléophilie des alcools :

Elle est liée à la présence de DNL sur l'oxygène. Les alcoolates avec leur charge moins sont plus nucléophile que les alcools.

Synthèse de Williamson :



Formation d'éther-oxyde à partir d'alcoolate et de dérivé halogéné.

L'alcoolate fait une SN sur le dérivé halogéné pour former un éther.



L'halogénure d'alkyle est primaire et peu encombré. Malgré le solvant protique, c'est **une SN2** (*apprenez juste, n'essayez pas de chercher loin pour comprendre c'est au-dessus du niveau PACES*).

En présence de dérivé halogéné secondaire ou tertiaire et de chaleur, il y a une élimination à la place.

B/ Électrophilie des alcools :

Cela est lié au carbone électrophile portant le OH, surtout lorsque l'alcool est protoné (sous forme de H₃O⁺).

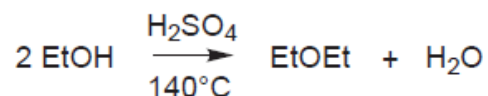
Déshydratation intermoléculaire avec un acide non nucléophile :



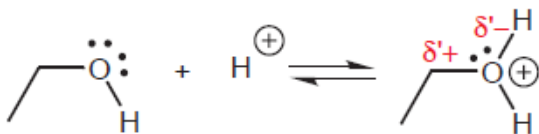
Formation d'éther

Nécessite un apport de protons en quantité catalytique par un milieu acide pour protoner l'alcool.

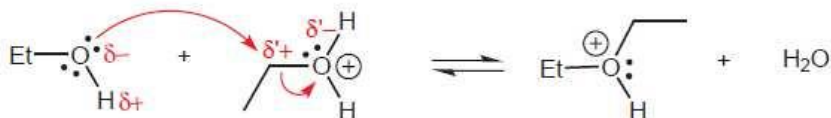
• 1e cas : Alcools primaires, mécanisme de SN2



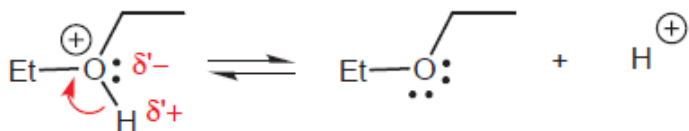
1) Protonation de l'alcool.



2) Un des éthanols attaque l'autre qui est protoné, libération de H2O et un intermédiaire, l'éther protoné est formé. L'O cherchera à récupérer ses deux DNL.

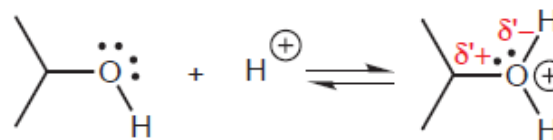


3) Déprotonation de l'éther-oxyde. Le H+ utilisé au début est restitué ici.

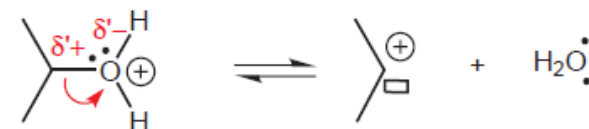


• 2e cas : Alcools secondaires et tertiaires, mécanisme de SN1

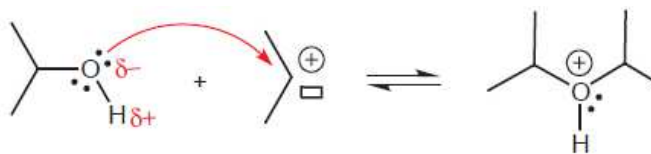
1) Protonation de l'alcool



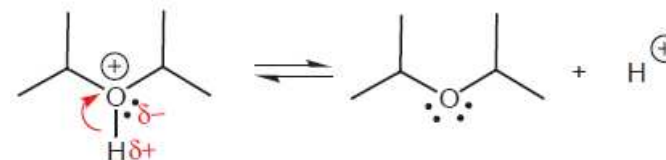
2) Le H3O+ est un excellent nucléofuge qui part, formation du carbocation (l'alcool est à la fois réactif et solvant protique).



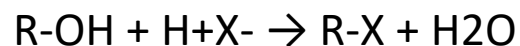
3) Attaque du nucléophile (l'autre alcool non protoné).



4) Déprotonation de l'éther-oxyde (l'O veut retrouver ses DNL) et donc restitution du proton catalytique.

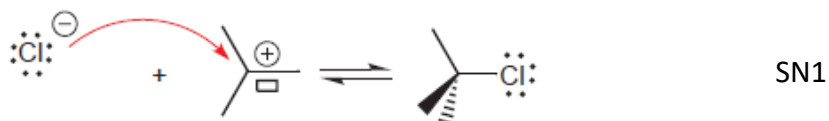
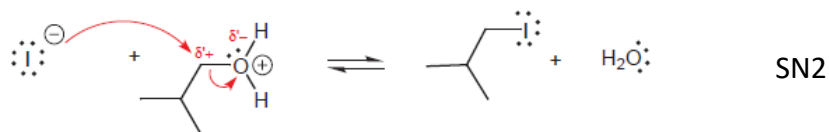
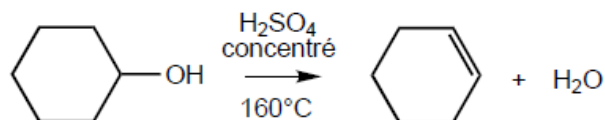


Déshydratation intermoléculaire avec un acide nucléophile :



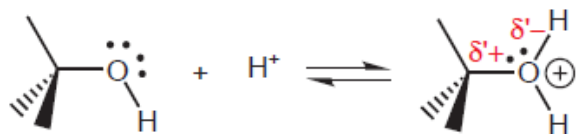
Formation d'halogéno-alcanes

L'acide utilisé est du type HX, X un halogène bon nucléophile qui attaque après le départ de l'ion oxonium. Cela se fait par SN1 ou SN2 en fonction du substrat (primaire/tertiaire).

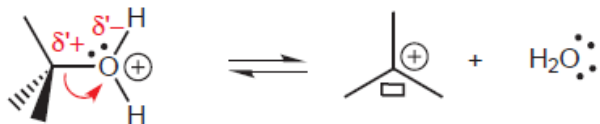
Exemple :C/ Eliminations :Déshydratation intramoléculaire avec un acide non nucléophile :**Formation d'alcène**

En présence d'une forte concentration d'acide et de chauffage.

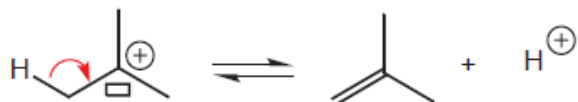
1) Protonation de l'alcool.



2) Départ du nucléofuge, formation d'un carbocation.



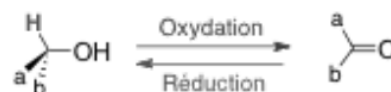
3) Elimination du proton (restitué), l'alcène E est formé majoritairement.

D/ Oxydation :

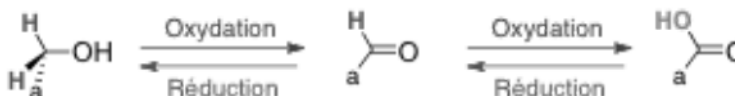
Les **réactions d'oxydations** se définissent en Chimie O comme une réaction aboutissant à **l'augmentation du nombre de liaisons entre un carbone et un atome plus électronégatif**. L'inverse est une **réduction**.

En fonction de la classe de l'alcool, différentes choses se passent :

- **Alcool secondaire** : formation d'une **cétone**, la réaction est réversible.



- **Alcool primaire** : Il peut être **oxydé deux fois de suite**. Une fois en **aldéhyde**, puis une deuxième fois en **acide carboxylique**.

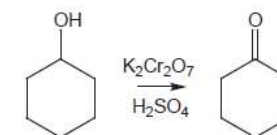


- **Alcool tertiaire** : **Jamais d'oxydation** sur les carbones tertiaires (un carbone à 5 liaisons serait formé).

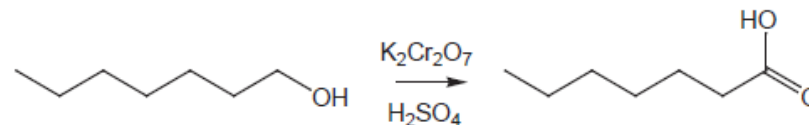
Réactions avec des oxydants forts :

K₂Cr₂O₇ ; KMnO₄

- **Alcools secondaires** : Formation de **cétone**



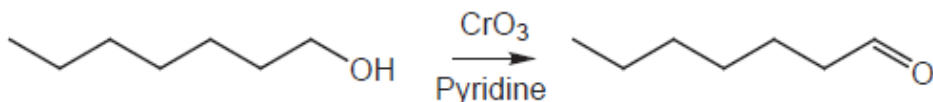
- **Alcools primaires** : **Oxydation maximum**, formation d'**acide carboxylique**. L'oxydant étant trop fort, on ne peut pas s'arrêter à l'aldéhyde



Réactions avec des oxydants doux :

CrO₃ en présence de pyridine

- Alcools secondaires : Formation de cétone.
- Alcools primaires : **Arrêt sélectif de l'oxydation**. On peut s'arrêter à une oxydation et récupérer un **aldéhyde**.



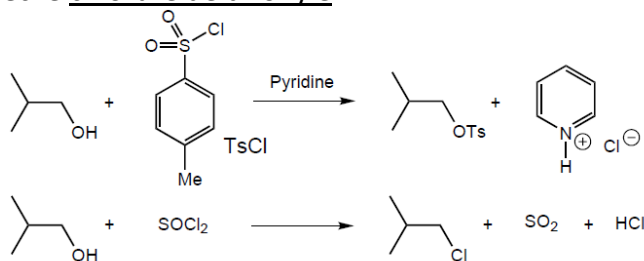
En biologie, l'oxydation sert au métabolisme de l'alcool grâce à une enzyme. D'ailleurs les asiatiques ont souvent cette enzyme peu ou pas fonctionnelle et ils supportent donc moins bien l'alcool !

E/ Activation électrophile

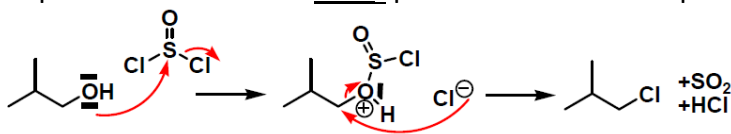
Cette partie est plus pour vos connaissances perso, vous devez quand même savoir que cela existe mais le mécanisme n'est pas à connaître.

Pour faire partir le OH, il n'y a pas que la protonation : le HO⁻ est mauvais nucléofuge mais il est électrophile en milieu acide donc en laboratoire on peut effectuer une activation électrophile des alcools grâce à des réactifs spécifiques et le transformer en bon nucléofuge.

Avec le chlorure de thionyle :



On peut aussi utiliser du SOCl₂ pour substituer le OH par un Cl.



Et voilà, c'est peut être la première fois que vous goûter à la réactivité avancée (les alcanes ça compte pas). De premier abord c'est compliqué, il y a beaucoup de réactions mais si vous prenez un peu de temps pour comprendre et non apprendre, vous verrez que c'est toujours le même principe à chaque réaction et que ce n'est que les noms des réactifs et des produits qui changent ! De même les principes abordés ici sont réutilisés pour toute la réactivité avancée donc comprenez cette fiche et le reste sera beaucoup plus simple.

Bref bon courage et n'oubliez pas de prendre l'air de temps en temps !

Tout le tut d'orga vous soutient !

