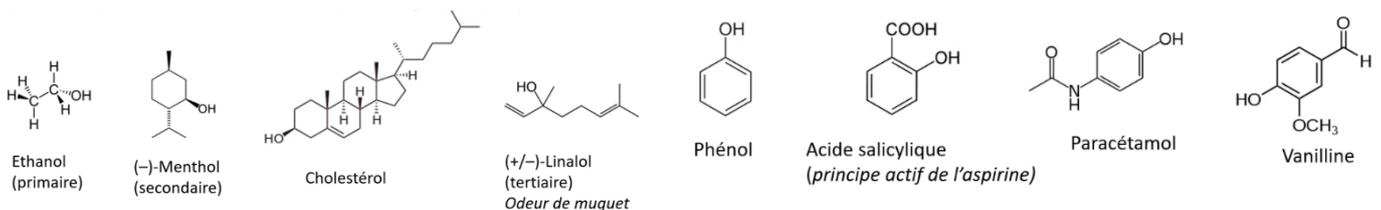


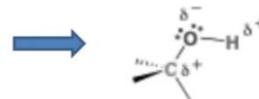
# Les Alcools

Espèces chimiques dont un atome de carbone porte un groupe **hydroxyle OH**. Ils sont notés **ROH**. Les alcools sont regroupés fréquemment sous **forme naturel** dans le règne végétale ou animal. Des alcools particuliers : les **phénols**. Le groupe **OH** est lié à un **carbone sp<sup>2</sup>** appartenant à un cycle **aromatique** tel que le **benzène**. Les **phénols** possèdent une **réactivité particulière**.



La fonction alcool a une **différence d'électronégativité** significative entre l'**Oxygène** et l'atome de **carbone** qui fait que la molécule est très **réactive** et **polarisée**. La liaison **OH** nous met dans une **configuration** où les **liaisons d'alcool** entre eux peuvent **créer des liaisons hydrogènes**.

Electronégativité	C	O	H
	2,55	3,44	2,2



Energies de liaison:

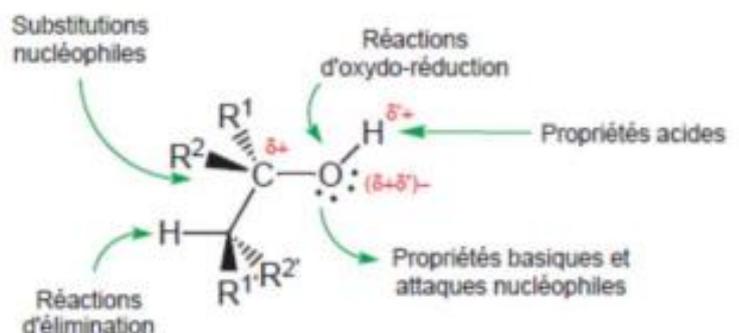
C-O 360 kJ.mol<sup>-1</sup>

O-H 366 kJ.mol<sup>-1</sup>

C-C 348 kJ.mol<sup>-1</sup>

## ● La réactivité des alcools :

- **Réaction acides** → Une base peut arracher le H du groupement -OH qui a des propriétés acides
- **Réactions basiques** → Les DNL peuvent capter des protons
- **Substitution nucléophiles** → Si l'alcool est protoné, il devient un bon nucléofuge
- **Eliminations**
- **Oxydations** → L'alcool devient un dérivé carbonyle (= cétone)

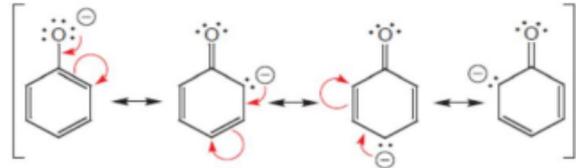


## I/ Acidité :

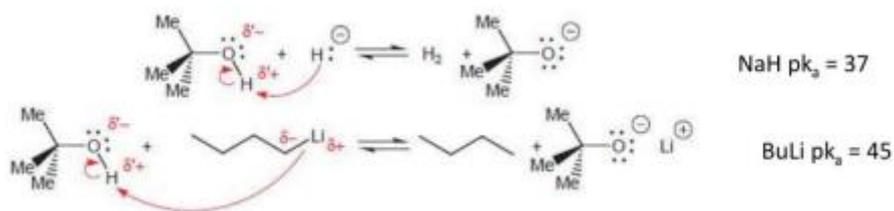
Les alcools sont **amphotères**, à la fois **acide** et **base**.

La **polarisation** de la liaison **O-H** pré dispose la liaison a une **rupture hétérolytique** en solvant **polaire**. Cette caractéristique est à l'origine des propriétés **acides** des **alcools** et des **phénols**.

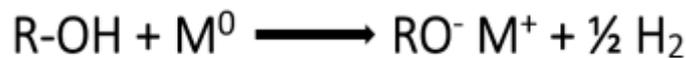
Le **phénol** est donc plus **acide** et leur **base** conjuguée est plus **stable** grâce à la **mésomérie** :



- On obtient des alcoolates par **déprotonation quantitative** (selon une réaction acido-basique avec des bases très fortes)

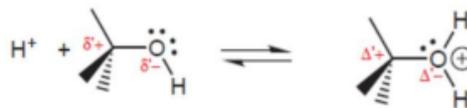


- Ou par **oxydo-réduction** (avec des métaux alcalins) :



## II/ Basicité :

Lié à la présence des **doublets non liant** sur l'atome **d'oxygène**.



### Important alcool :

- $pK_a$  alcools : 16-18
- $pK_a$  oxonium : -2
- Alcool = **Acide faible**
- Oxonium = **Acide fort**

On comprend que l'alcool est **peu basique** et **peu acide**, donc relativement **inertes**, ils sont utilisés fréquemment comme **solvants polaires protiques** (EtOH, iPrOH, BuOH, ...). Les espèces de type **alcoolates** et **oxoniums** sont des espèces **très réactive** et **contrôlent** la **réactivité** des **alcools**.

### III/ Nucléophilie :

#### 1) Nucléophilie des alcoolates :

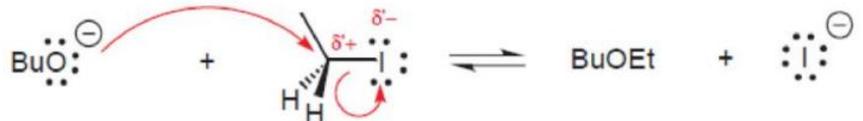
Lié à la **présence des doublets non liant** sur l'atome **d'oxygène** mais surtout à la **nucléophilie des alcoolates**.

#### ● Synthèse de Williamson : Attaque nucléophile d'un alcoolate sur un dérivé halogéné



Par exemple ici, l'**halogénure d'alkyle primaire et peu encombré**. Nous avons un solvant protique, mais malgré cela nous avons à faire à une **SN2** notamment à cause du carbone **primaire**.

Si le dérivé **halogéné** était **secondaire** ou **tertiaire**, la



réaction d'élimination devient **compétitive**, avec du **chauffage** on aura à faire à une **élimination**.

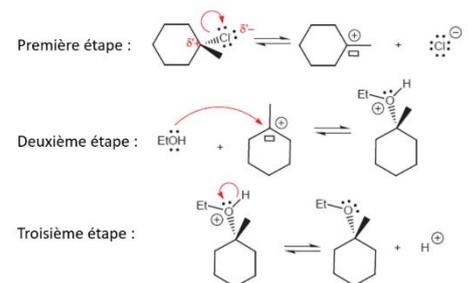
#### 1) Nucléophilie des alcools :

Les **alcools** sont **moins bon nucléophiles** que les **alcoolates** mais sont aussi **moins basiques**. La réaction **compétitive d'élimination** peut être **limitée**.

#### ● Substitution nucléophile sur un dérivé halogéné tertiaire

Substitution **nucléophile d'ordre 1** :

En deux temps, avec la **formation du carbocation** puis l'**attaque de l'alcool** sur le **dessus** ou le **dessous** puis l'obtention d'un **mélange racémique**



### III/ Electrophilie :

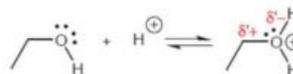
#### 1) Déshydratation **intermoléculaire** avec un **acide NON nucléophile**.

On a une formation **d'éthers**, nécessite un apport de **protons** en quantité **catalytique** par un milieu **acide** pour **protomer l'alcool**.

#### ● Alcools primaires : Mécanisme de SN2

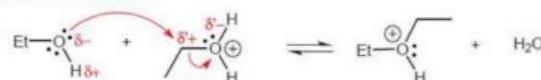
Mécanisme :

Etape 1 : Protonation de l'alcool

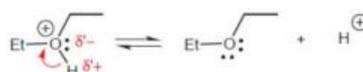


Etape 2 : Substitution nucléophile de l'alcool sur l'alcool protoné. **Mécanisme SN2**.

Etape cinétiquement déterminante.



Etape 3 : Déprotonation de l'éther-oxyle



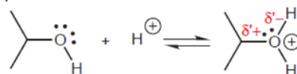
**Important alcool :**

→ Alcool = **Mauvais électrophile**

→ Oxonium = **Bon électrophile**

## ● Alcools secondaire ou tertiaire : Mécanisme de SN1

1) Protonation de l'alcool



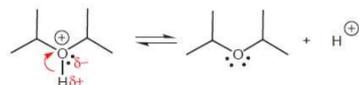
2) Le H3O+ est un excellent nucléofuge qui part, formation du carbocation (l'alcool est à la fois réactif et solvant protique).



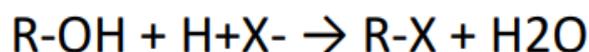
3) Attaque du nucléophile (l'autre alcool non protoné).



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

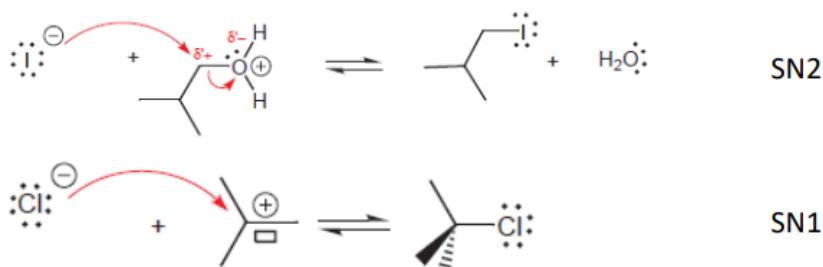


## 2) Déshydratation intermoléculaire avec un acide nucléophile.



On a une 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).



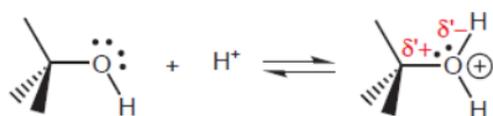
## IV/ Eliminations:

### 1) Déshydratation intramoléculaire avec un acide NON nucléophile.

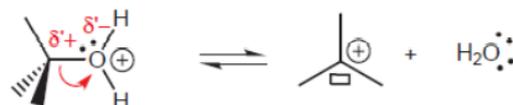
On a une formation **d'alcène**.

Cette réaction se fait en présence d'acide **non nucléophile (H2SO4)** et de **chauffage**.

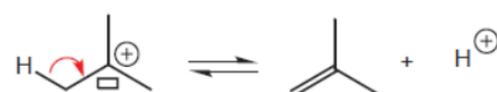
1) Protonation de l'alcool.



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



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

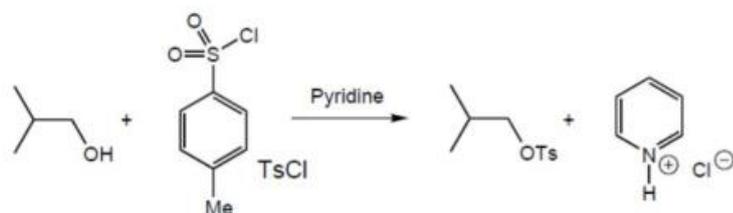


## VI/ Activation Electrophile :

Pour transformer l'alcool en bon groupement partant il est nécessaire d'utiliser :  
« **L'activation Electrophile** ».

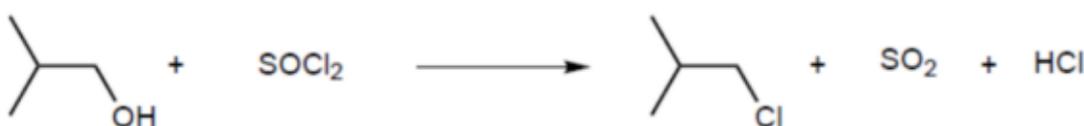
Deux façons sont possibles :

- Avec du chlorure de tosylo TsCl → tosylation :



TsCl + une **base faible (pyridine)** permet de créer un alcool nucléofuge.

- Avec du chlorure de thionyle SOCl<sub>2</sub> :



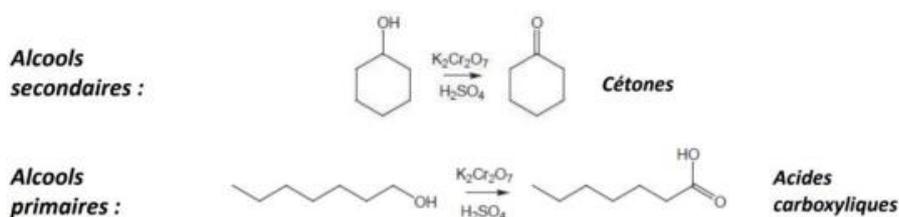
Le but est tout simplement de remplacer l'alcool (**mauvais nucléofuge**) par un **Chlore** (très **bon nucléofuge**).

## V/ 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**.

### 1) Avec Oxydants forts.

Comme oxydant fort on a du **K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** (bichromate de potassium) ou du **KMnO<sub>4</sub>** (permanganate de potassium).



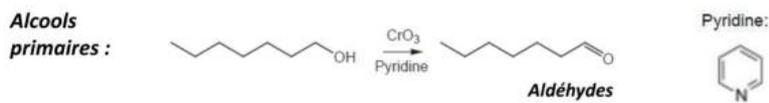
Un **Oxydant fort** va donner une oxydation **maximum** :

- **Alcools secondaire** → Formation de **cétones**
- **Alcools primaire** → Formation d'acide **Carboxylique**

Avec un **Oxydant fort**, on ne peut **pas former d'aldéhyde**.

## 2) Avec Oxydants doux.

Comme **oxydant doux** on a le  $\text{CrO}_3$  en présence de **pyridine**



Un oxydant **doux** va donner une **oxydation intermédiaire** :

- **Alcool secondaire** → Formation de **cétones**
- **Alcool primaires** → Formation de **l'aldéhyde**.

Les oxydations servent au métabolisme de l'alcool grâce à une enzyme : L'ADH.  
D'ailleurs les asiatiques ont souvent cette enzyme peu ou pas fonctionnelle et ils supportent donc moins bien l'alcool !