

ALCOOL

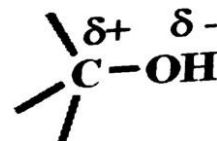
La particularité d'un alcool est la possession d'une fonction **hydroxyle** : OH liée à un **C sp³**.

Formule Brute : **C_nH_{2n+2}O**

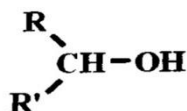
La réactivité est particulièrement due à la liaison C - O

Nomenclature :

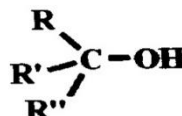
Terminaison « **ol** » : **Alcanol**



**Alcool
Primaire**

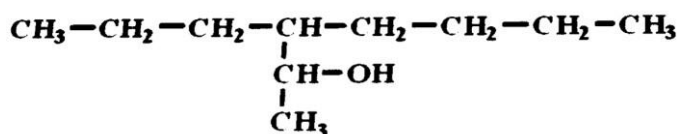


**Alcool
Secondaire**



**Alcool
Tertiaire**

3-propylheptan-2-ol



Quand non prioritaire : substituant « **Hydroxy** »

On commence par déterminer la chaîne carbonée la plus longue passant par le Carbone portant la fonction principale.

EX : Il peut y avoir une chaîne linéaire plus longue que celle portant la fonction, **mais** ceci n'est pas valable. Puis on rajoute les substituants, et enfin on les numérote en posant, sur le carbone portant la fonction principale, la numérotation la plus faible.

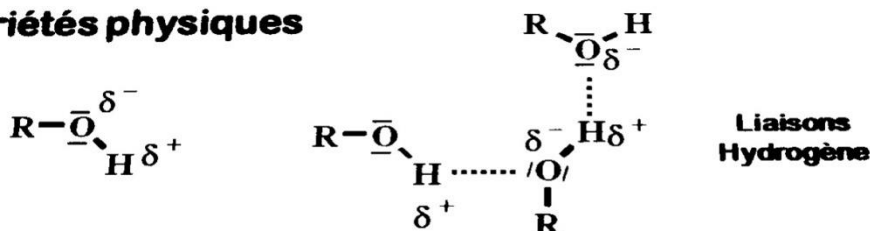
Nomenclature usuelle :

CH₃OH Méthanol Alcool Méthylique

C₂H₅OH Ethanol Alcool Ethylique

$\begin{array}{c} H_3C \\ \diagdown \\ CH-OH \\ \diagup \\ H_3C \end{array}$
Isopropanol Alcool Isopropylique
Propan-2-ol

Propriétés physiques :

Propriétés physiques

L'électron de l'H est chopé par l'O, on aura donc création des liaisons hydrogènes qui compensent le fait que l'H est peu électronégatif par rapport à l'O.

Conséquences des liaisons hydrogènes :

- Sur le **point d'ébullition**

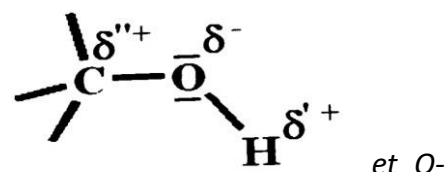
CH₃-CH₃	Eb = - 89°C	} Pas de liaisons H
CH₃-CH₂-Cl	Eb = 13°C	
CH₃-CH₂-OH	Eb = 78°C	} Liaisons H
CH₃-COOH	Eb = 118°C	

- Sur la **viscosité**

Réactivité :

L'**oxygène** est beaucoup plus **électronégatif** que le carbone ou l'hydrogène, donc on aura des molécules très **polaires** (car liaisons C-O *H polaires*).

L'oxygène possède des doublets non-liants.



La liaison O-H est polaire, donc est très fragile pouvant se rompre et libérer un proton (**H⁺**) (Propriété Acide)

➔ **Propriété acido-basique**

Le doublet d'électron de l'O (nucléophile) réagira avec des espèces pauvres en électron (électrophiles, acides). Libération de H⁺.

➔ **Propriété nucléophile**

Liaison C-O polaire donc fragile et va pouvoir se rompre. Le C est électrophile et réagira avec des espèces riches en électrons (nucléophile)

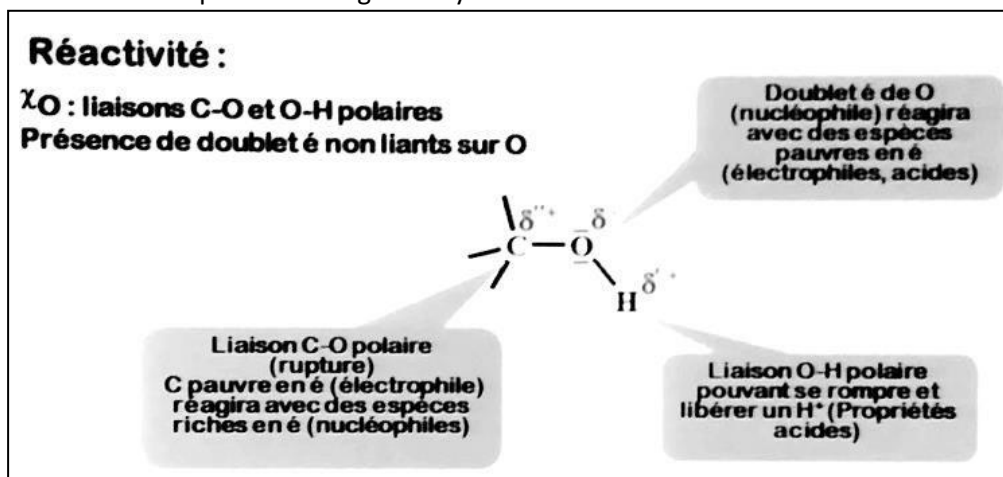
➔ **Rupture de la liaison C-O**

Il y a la possibilité d'oxyder la fonction alcool.

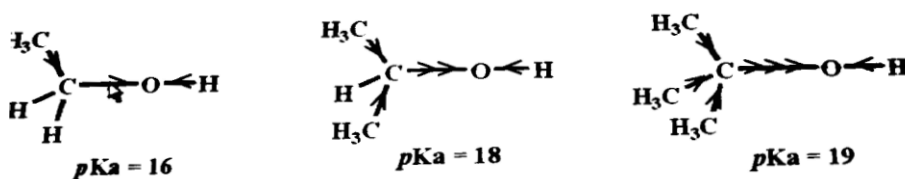
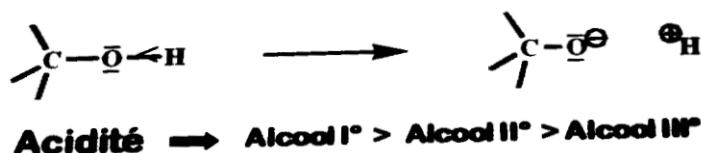
➔ **Oxydation**

Selon la force de l'oxydant, on peut passer d'un alcool à un dérivé carbonylé (aldéhyde/cétone) ou directement à un acide carboxylique.

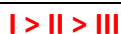
⇒ L'alcool est le plus faible degré d'oxydation.



I. ACIDITE DES ALCOOLS : RUPTURE DE LA LIAISON O-H



Les alcools primaires sont plus acides que les secondaires, qui sont plus acides que les tertiaires

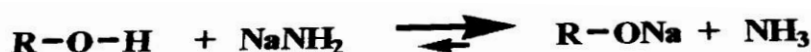


A. Réaction résultant de cette rupture : formation d'alcoolate :



Basicité $\rightarrow$ Alcoolate III° > Alcoolate II° > Alcoolate I°

a) Action d'une base forte (ex : amidure de Na) :



b) Action des métaux :



c) Formation d'un Ether Oxyde à partir d'un alcoolate : Synthèse de Williamson :

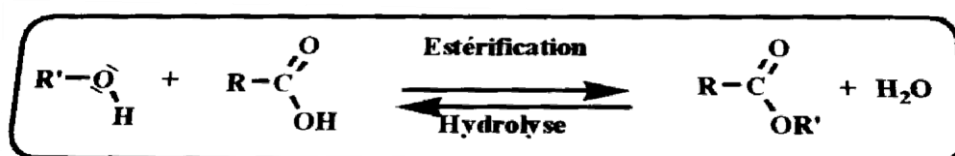


Synthèse de Williamson

Les ether oxydes sont en quelques sortes des dérivés de l'alcool.

II. PROPRIETES NUCLEOPHIQUES DES ALCOOLS

A. Estérification :



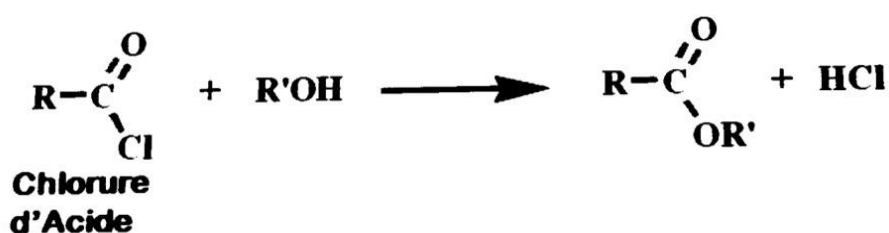
C'est un équilibre thermodynamique qui est **fonction de la classe de l'alcool**.

Rendement :

- Alcool I° = 66 %
- Alcool II° = 60 %
- Alcool III° = 5 %

La réaction est basée sur la nucléophilie de l'oxygène qui réagit sur le carbone, qui est le plus faible en électrons.

Si on utilise un **chlorure d'acide**, la réaction est irréversible.



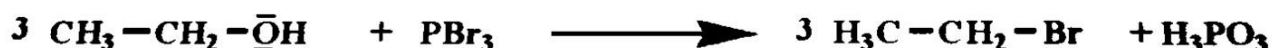
Fonctionne très bien avec les alcools I°, II° et III°, on aura 100 %

B. Réaction d'halogénéation :

Utilisation d'un agent halogénant (PCl_5 , SOCl_2 , PBr_3) : On substitue tous les OH par un atome d'halogène. Basé sur la **nucléophilie de l'oxygène** des alcools : la première étape se base sur le mouvement du doublet d'électron de l'oxygène.

3 réactions à connaître :

- Pentachlorure de phosphore → chloroéthane.
- Chlorure de thionile → chloroéthane.
- Tribromure de phosphore → bromoéthane (on obtiendra aussi de l'acide phosphoreux)

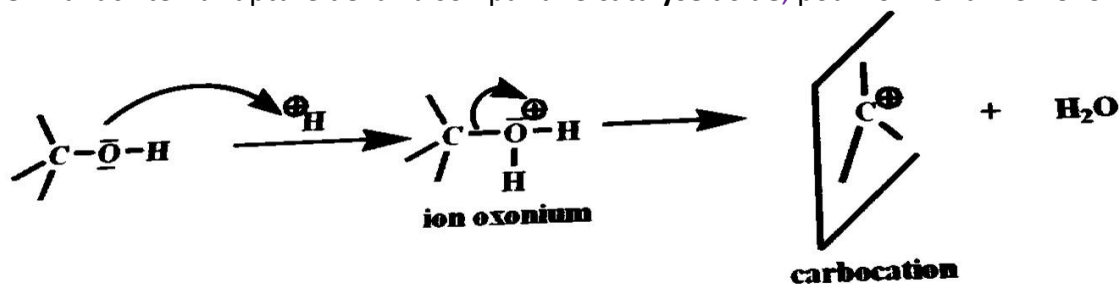
III. RUPTURE DE LA LIAISON C – O

La fragilité de cette liaison dépend de la classe de l'alcool.

Pour un alcool tertiaire, la liaison se **cassera plus facilement** que dans un alcool secondaire, et plus facilement qu'un alcool primaire.

⇒ Carbocation tertiaire est plus stable que les autres.

On va faciliter la rupture de la liaison par une **catalyse acide**, pour former un **ion oxonium**.



On va avoir rupture de la liaison carbone-oxygène et on va obtenir un **carbocation** et une molécule d'eau.

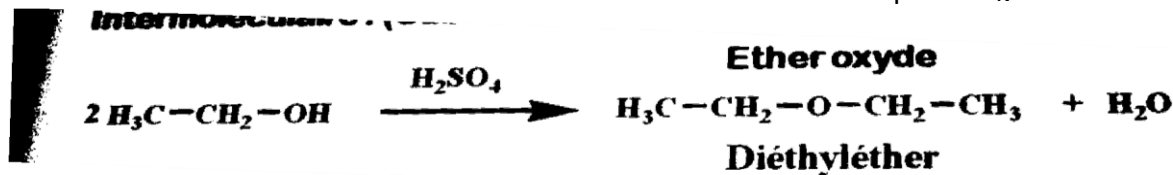
Il y a différentes réactions liées à cette rupture :

- ⇒ Substitution
- ⇒ Elimination

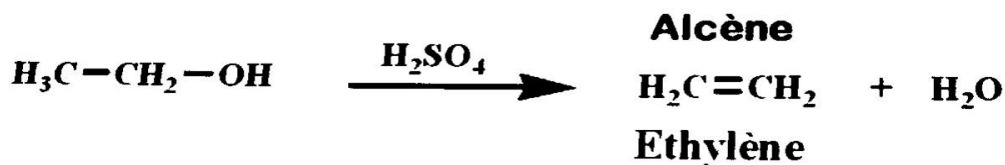
A. Réaction de déshydratation :

Selon les conditions :

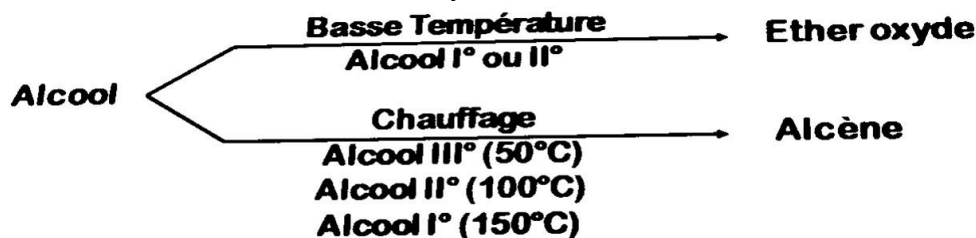
- **Intermoléculaire** : on aura un mécanisme de substitution nucléophile : S_N



- **Intramoléculaire** : On aura une élimination



Il y a une compétition E/S_N en fonction de la température de réaction et de la classe de l'alcool.

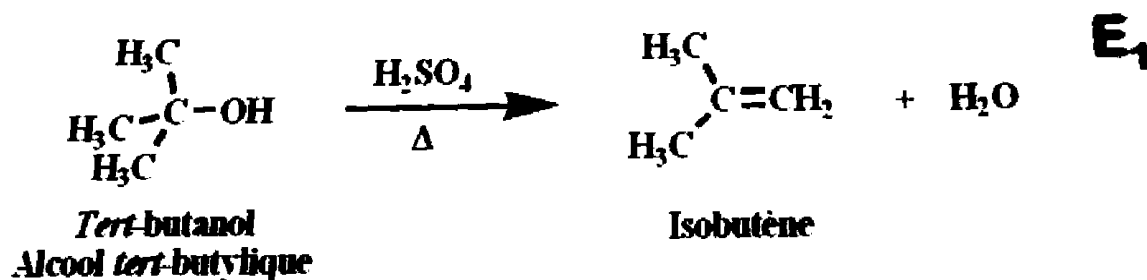


Élimination :

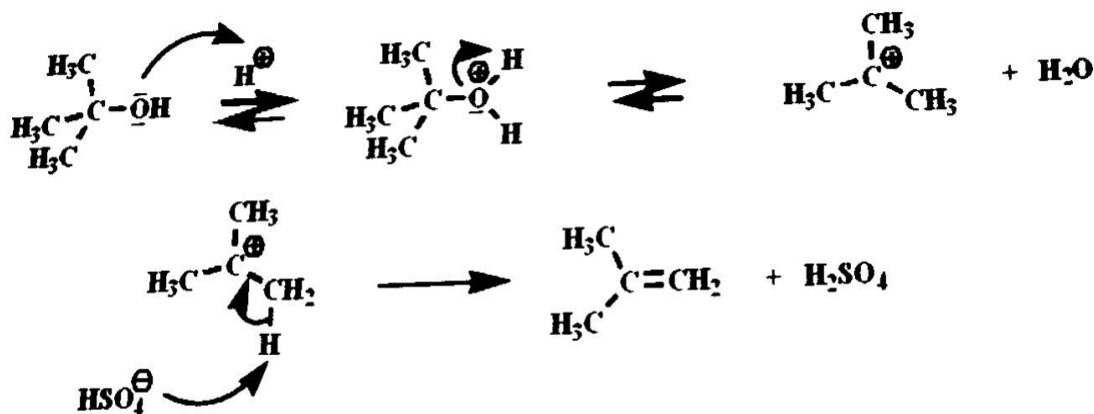
En fonction de la classe de l'alcool, on aura des mécanismes d'élimination différents :

- Alcool III° → Elimination unimoléculaire E₁
- Alcool I° → Elimination bimoléculaire E₂
- Alcool II° → Mélange des 2 mécanismes E₂+ E₁.

Alcool III°



Isobutène ou 2 méthylpropène



Mécanisme E₁ (Elimination unimoléculaire) :

Vitesse est **d'ordre 1** : la vitesse est **fonction** de la concentration en alcool : $V = k[ROH]$

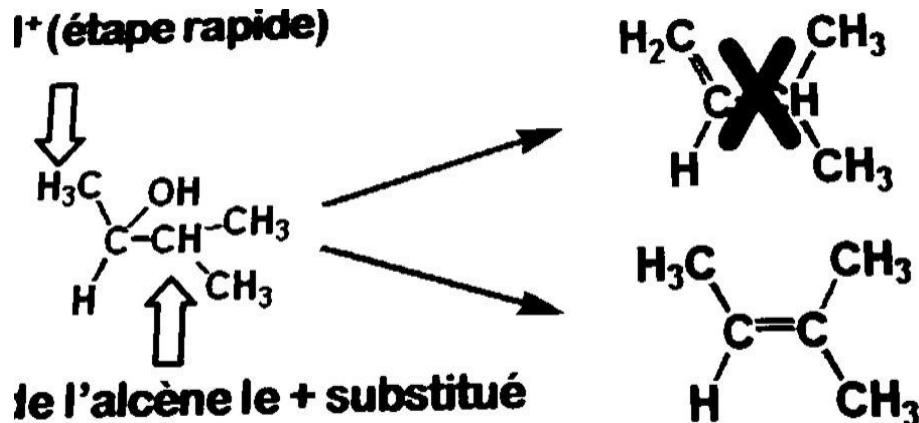
Le mécanisme se déroule en **2 étapes** :

- Formation du carbocation qui est une étape lente et réversible
- Arrachement du proton pour former la double liaison (étape rapide)

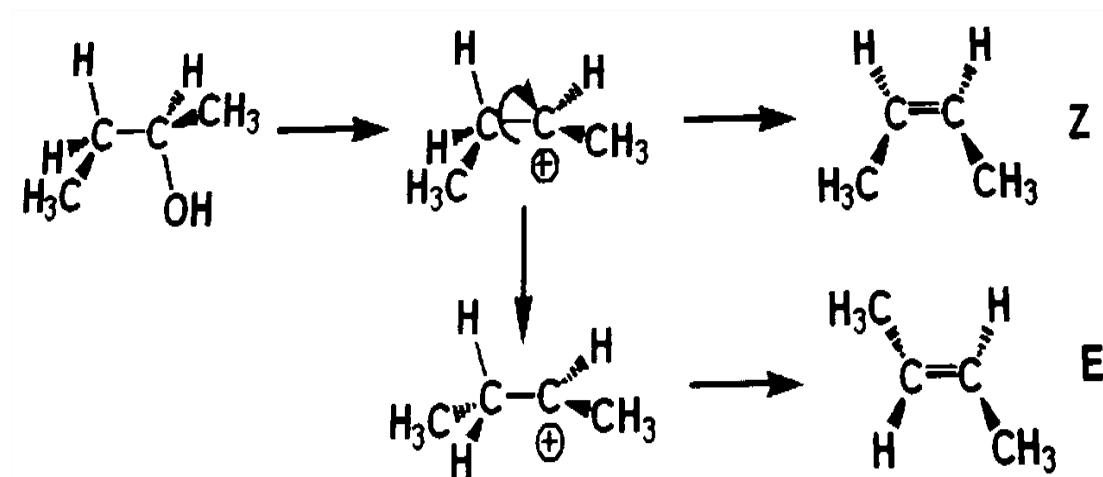
Les substrats : $III^\circ > II^\circ \gg I^\circ$ (stabilité du carbocation)

Régiosélectivité :

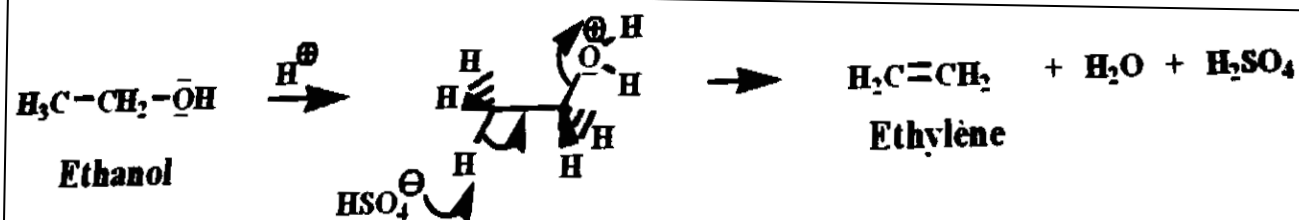
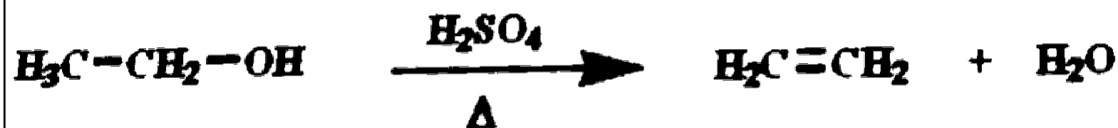
C'est l'alcène le **plus substitué** qui sera créé car plus stable.

I⁺ (étape rapide)

Règle de **Zaytsev** : formation de l'alcène **le plus substitué** c'est-à-dire le plus stable.

Stéréochimie :

Mélange de E et de Z avec **E majoritaire** car plus stable.

Alcool I°:

Tout se fait en même temps.

Mécanisme E₂ (Élimination bimoléculaire) = tout se fait en même temps:

Vitesse est **d'ordre 2** car fonction de la concentration en alcool et de la concentration en acide sulfurique.

$$V = k.[\text{ROH}].[\text{H}_2\text{SO}_4]$$

Mécanisme en **1 étape** (+ état de transition où tout se passe en même temps)

Substrat : I° > II° >>> III° (encombrement stérique de l'état de transition)

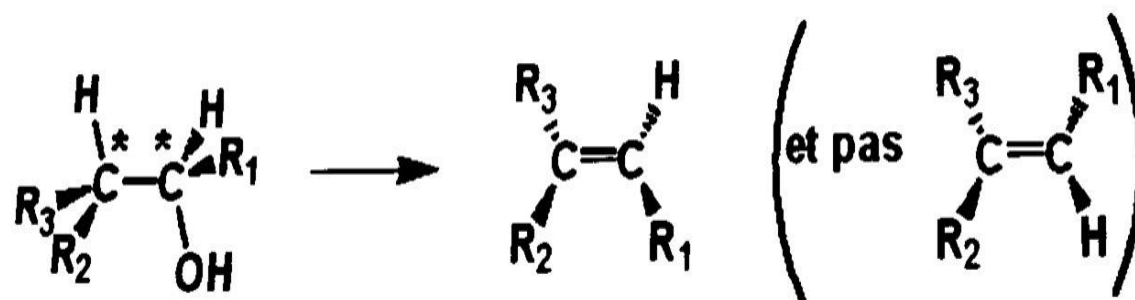
Régiosélectivité :

Règle de Zaytsev : formation de l'alcène le plus substitué

Stéréochimie :

Trans élimination : H et H₂O de l'ion oxonium doivent être en trans l'un par rapport à l'autre.

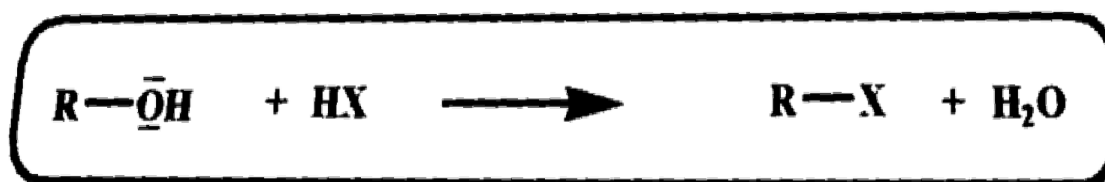
Si l'alcool possède 2 C*, la stéréochimie de l'alcène sera imposée par l'état de transition.



C'est une réaction **stéréospécifique**.

B. Formation des dérivés halogénés par action des hydrides :

~~Alcool tertiaire~~



C'est un mécanisme de **substitution nucléophile**.

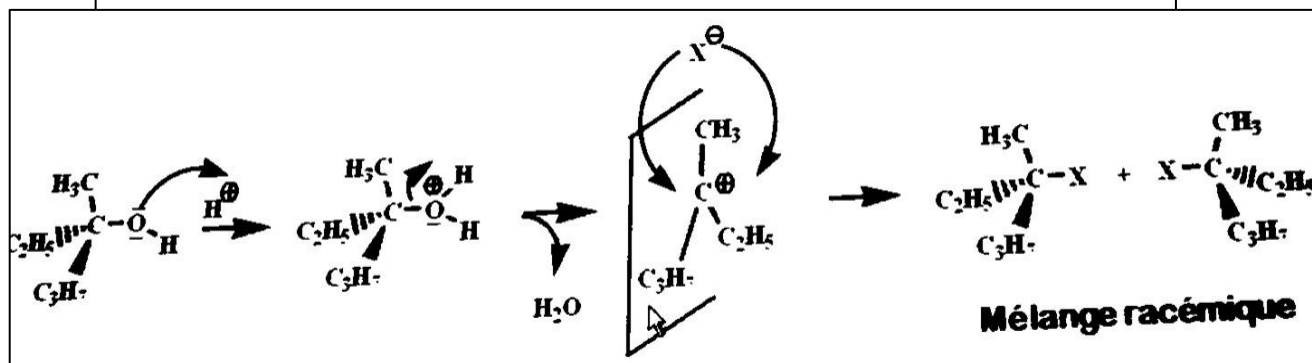
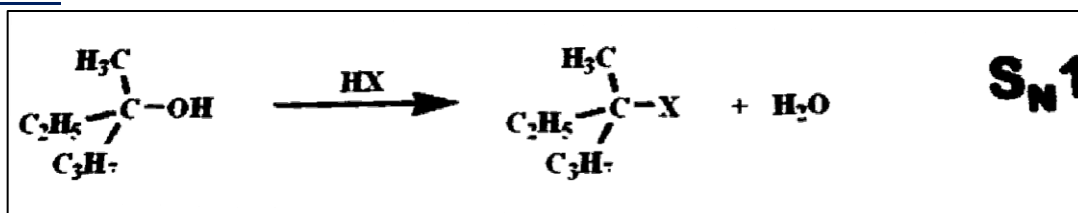
Selon la classe de l'alcool, le mécanisme de substitution nucléophile est différent.

Alcool III° → Substitution nucléophile unimoléculaire $\text{S}_{\text{N}}1$

Alcool I° → Substitution bimoléculaire $\text{S}_{\text{N}}2$

Alcool II° → mélange des 2 mécanismes

Alcool III° :



Perte d'activité optique causé par le fait que ce soit un mélange racémique. C'est-à-dire, selon que X se soit fixé d'un côté ou de l'autre on obtient un mélange 50/50 des 2 énantiomères représentés ci-dessus.

Mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$:

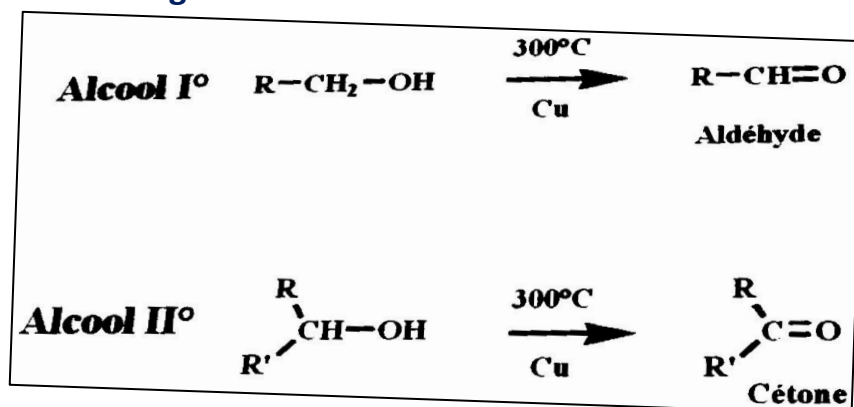
La vitesse est d'ordre 1 car **fonction** de la concentration en **alcool**. $v = k[\text{ROH}]$

Mécanisme en **2 étapes** :

- 1- Formation du **carbocation** (étape **lente** réversible)
- 2- **Fixation** du X^- sur le carbocation (étape **rapide**)

Substrat : $\text{III}^\circ > \text{II}^\circ \gg \text{I}^\circ$ (stabilité du carbocation)

Stéréochimie : **Racémisation** : obtention d'un mélange racémique, donc **perte de l'activité optique**.

B. Oxydation ménagée

C'est une **déshydrogénation**, elle va permettre de s'arrêter au stade de l'aldéhyde.

Les **alcools III° ne réagissent pas** en oxydation douce.