

ALCOOLS

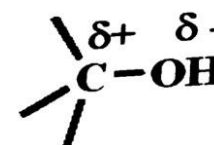
La particularité d'un alcool est la possession d'une fonction **hydroxyle** : OH liée à un **C sp³**.

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

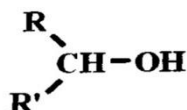
La réactivité est particulièrement due à la liaison C - O

Nomenclature :

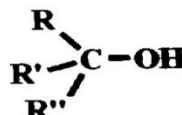
Terminaison « ol » : **Alcanol**



**Alcool
Primaire**



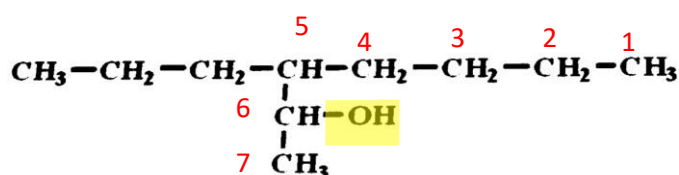
**Alcool
Secondaire**



**Alcool
Tertiaire**

Exemple :

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 :



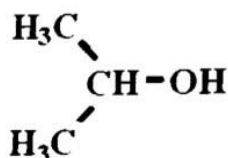
Méthanol

Alcool Méthylique



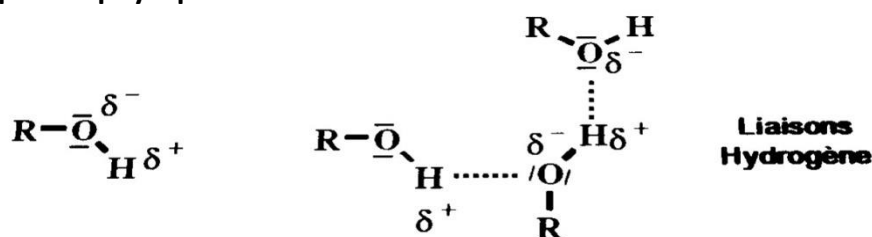
Ethanol

Alcool Ethylique



**Isopropanol
Propan-2-ol**

Alcool Isopropylique

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 :

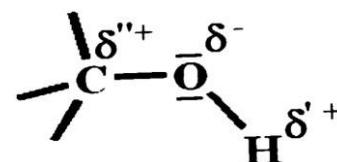
- Sur le **point d'ébullition**

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 et l'hydrogène, donc on aura des molécules très **polaires** (car liaisons C-O et 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) ;

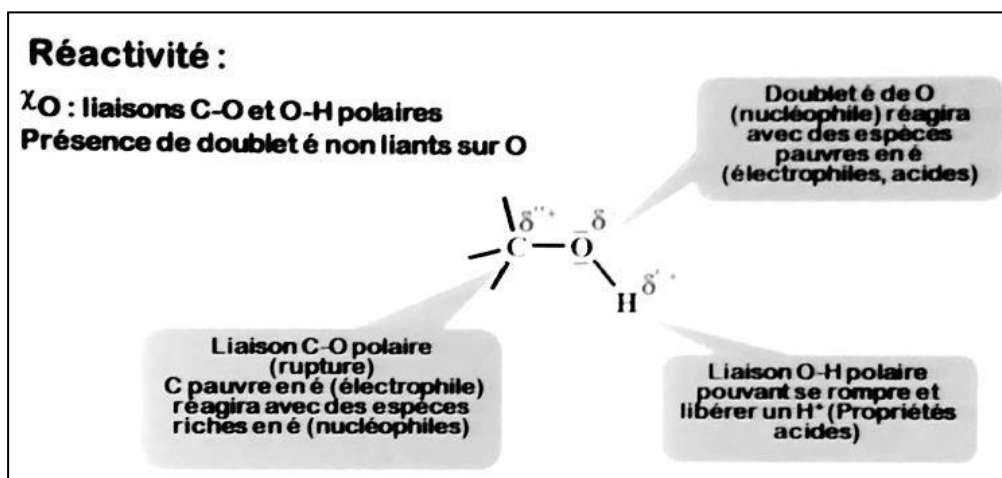
➔ Rupture de la liaison C-O

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

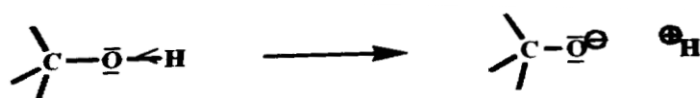
→ Oxydation

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

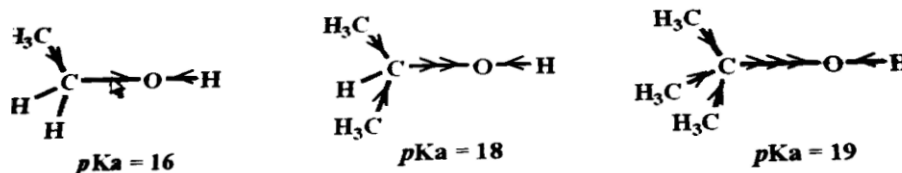
⇒ L'alcool est le plus faible degré d'oxydation.



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



Acidité ⇒ Alcool I° > Alcool II° > Alcool III°



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

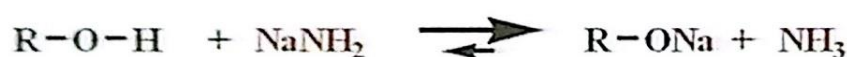
I > II > III

Réaction résultant de cette rupture : formation d'alcoolate :

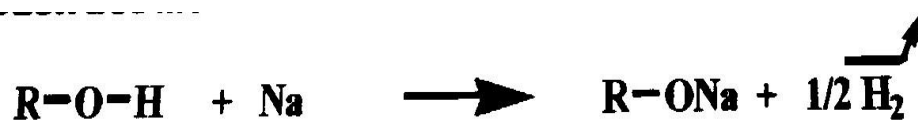


Basicité → Alcoolate III° > Alcoolate II° > Alcoolate I°

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 :

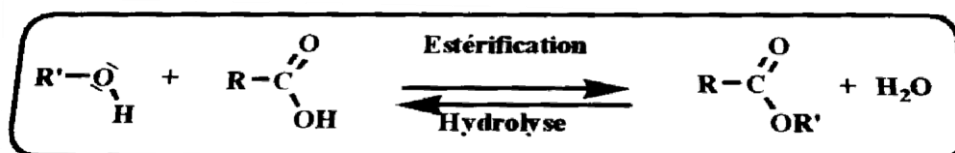


Synthèse de Williamson

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

II. PROPRIETES NUCLEOPHILES DES ALCOOLS

A. Estérification :



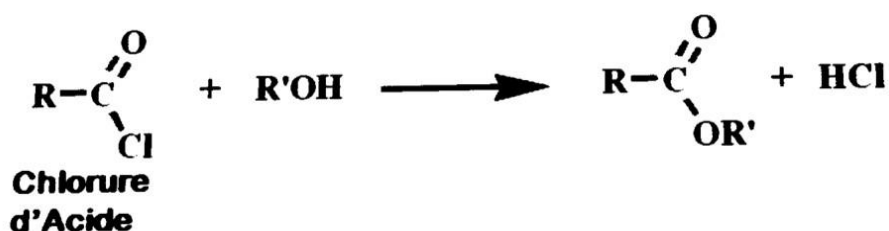
C'est un équilibre thermodynamique qui est fonction de la classe de l'alcool.

Rendement :

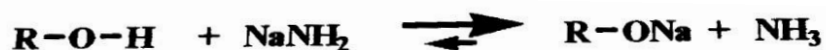
- Alcool I° = 66 %
- Alcool II° = 60 %
- Alcool III° = 5 %

La réaction est basée sur la nucléophilie de l'oxygène qui régit 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 %

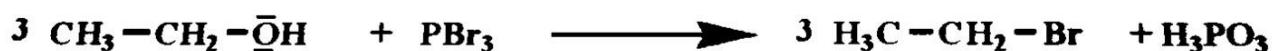


B. Réaction d'halogénéation :

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 (PCl_5) $\rightarrow$ chloroéthane.
- Chlorure de thionile (SOCl_2) $\rightarrow$ chloroéthane.
- Tribromure de phosphore (PBr_3) $\rightarrow$ bromoéthane (on obtiendra aussi de l'acide phosphoreux)



III. RUPTURE DE LA LIAISON C – O

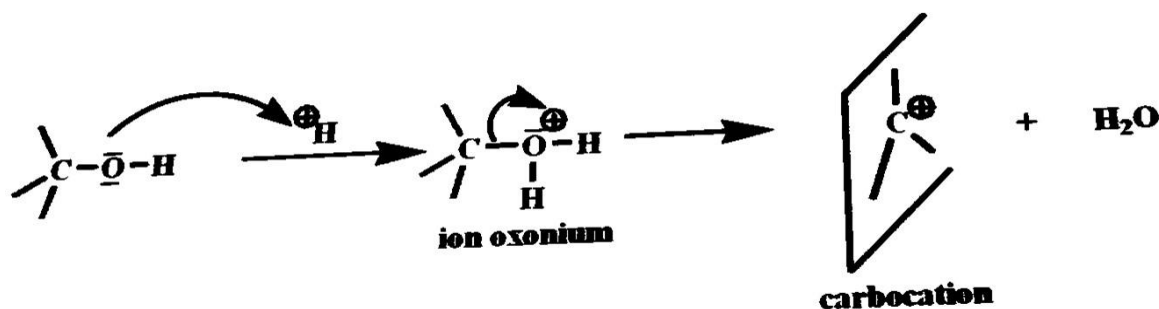
La fragilité de cette liaison dépend de la classe de l'alcool.

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

$\Rightarrow$ 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 :

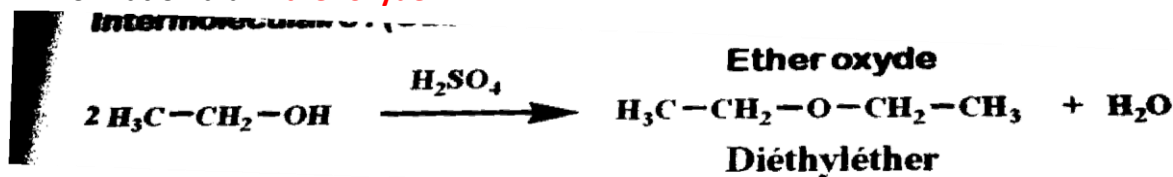
- $\Rightarrow$ Substitution : Carbocation subit l'attaque des réactifs nucléophiles.
- $\Rightarrow$ Elimination : Carbocation redevient neutre, en formant un alcène.

A. Réaction de déshydratation :

Selon les conditions :

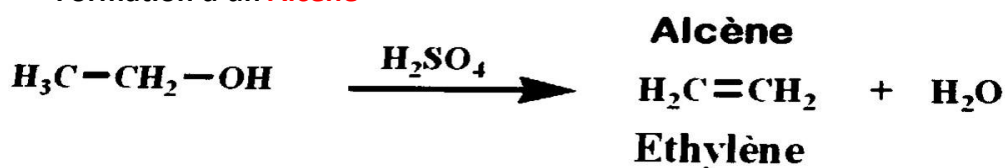
- **Intermoléculaire** : on aura un mécanisme de substitution nucléophile : S_N

Formation d'un **Ether oxyde**

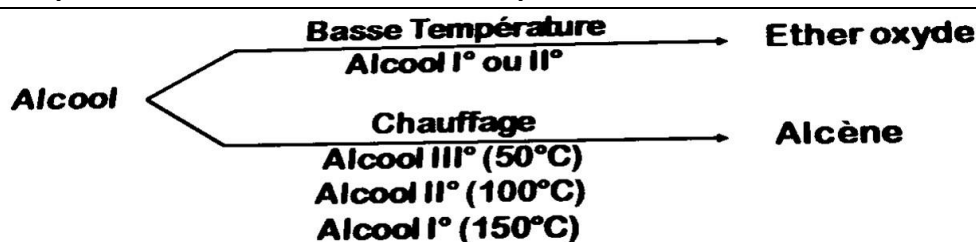


- **Intramoléculaire** : On aura une élimination : E

Formation d'un **Alcène**



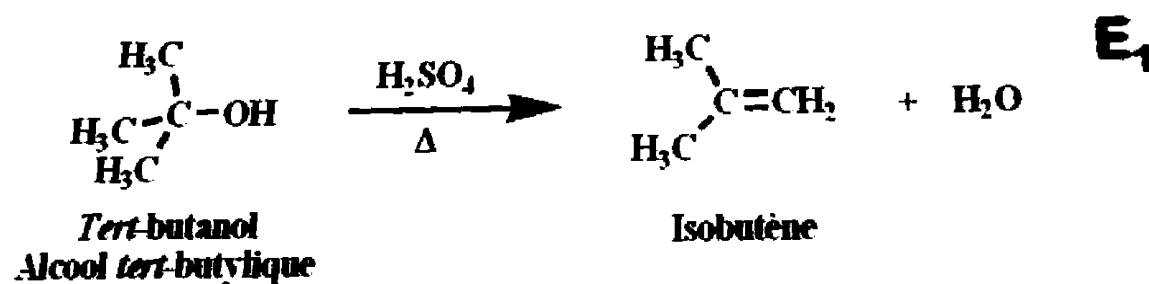
Il y a une compétition E/ S_N en fonction de la température de réaction et de la classe de l'alcool.



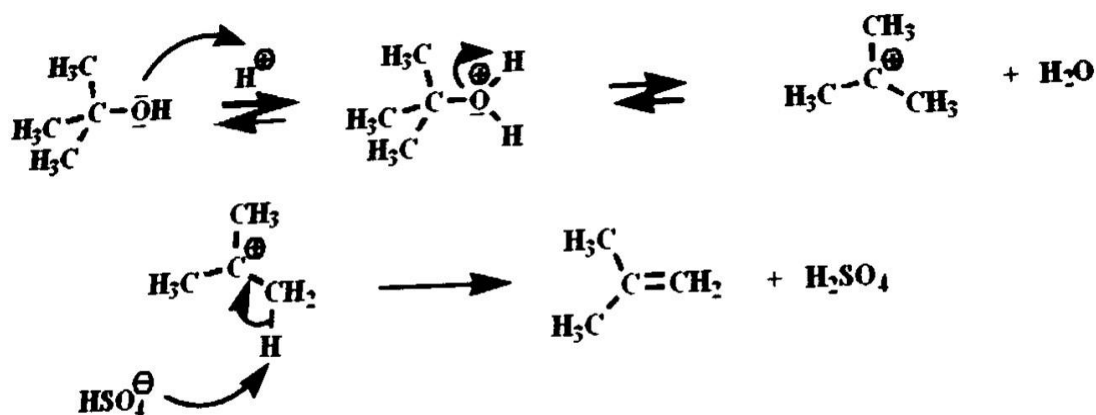
Élimination :

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

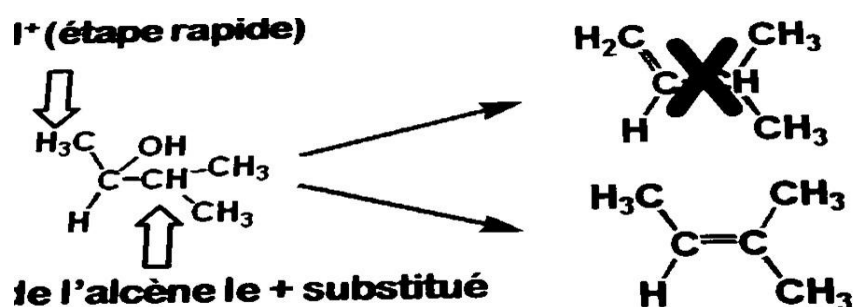
- Alcool III° → Élimination **unimoléculaire** E_1
- Alcool I° → Élimination **bimoléculaire** E_2
- Alcool II° → Mélange des 2 mécanismes $E_2 + E_1$.

Alcool III° : E_1 

On obtiendra : Isobutène ou 2 méthylpropène

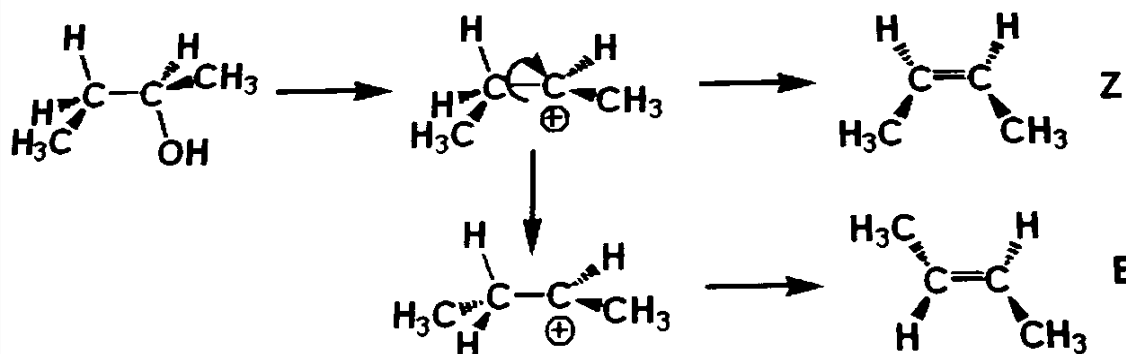
Mécanisme E₁ (Elimination unimoléculaire) :

- Vitesse est **d'ordre 1** : la vitesse est **fonction** de la concentration en alcool : $V = k[\text{ROH}]$
- Le mécanisme se déroule en **2 étapes** :
 - Formation du carbocation qui est une étape lente et réversible
 - Arrachement du proton H^+ pour former la double liaison qui est une étape rapide
- Les substrats : $\text{III}^\circ > \text{II}^\circ \gg \text{I}^\circ$ dû à la stabilité du carbocation

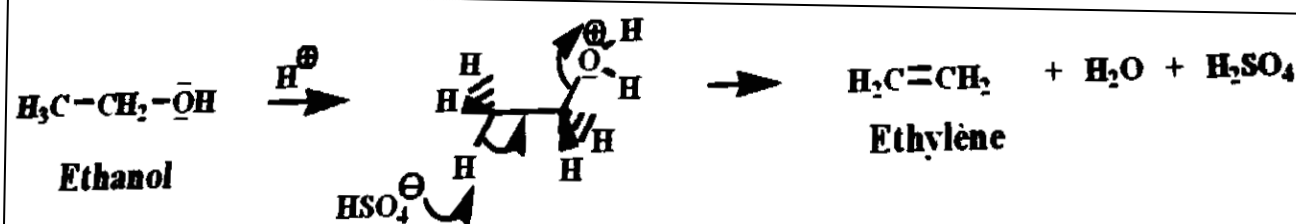
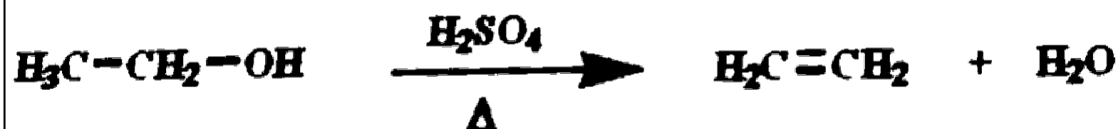
Régiosélectivité :

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

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

Stéréochimie :

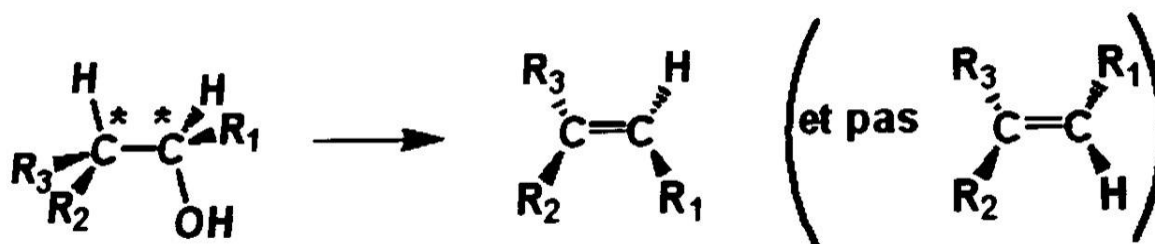
Mélange de E et de Z avec **E majoritaire** car plus stable.

Alcool I° : E2Mécanisme 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° dû à l'encombrement stérique de l'état de transition

Régiosélectivité :

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

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* (= carbones asymétriques), 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 hydracides :

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

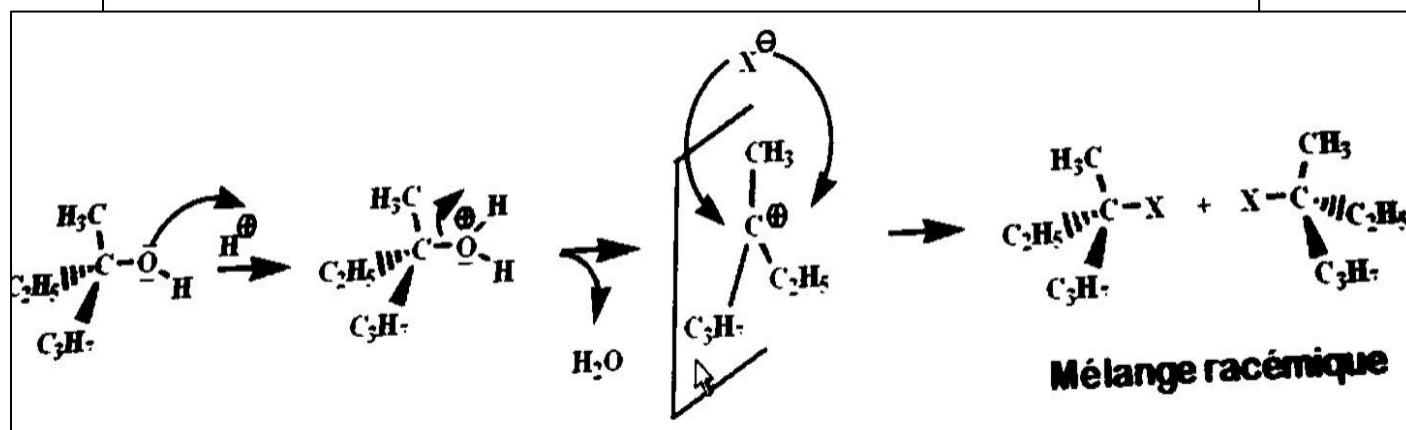
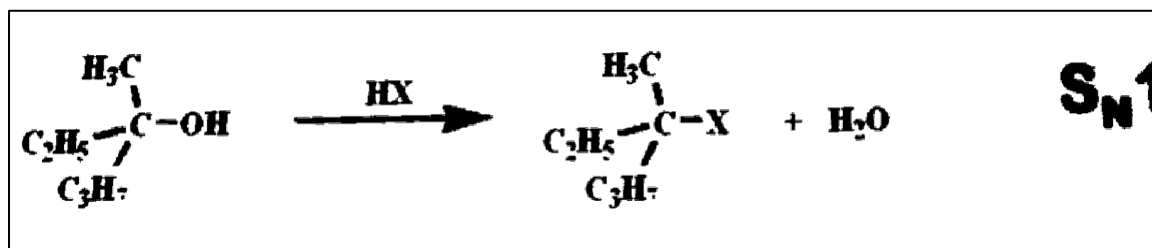
Selon la classe de l'alcool, le mécanisme de substitution nucléophile est différent :

Alcool III° → Substitution nucléophile **unimoléculaire** S_N1

Alcool I° → Substitution **bimoléculaire** S_N2

Alcool II° → Mélange des 2 mécanismes $S_N1 + S_N2$

Alcool III° : S_N1



Perte d'activité optique causé par le fait que ce soit un **mélange racémique** :

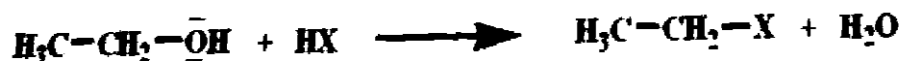
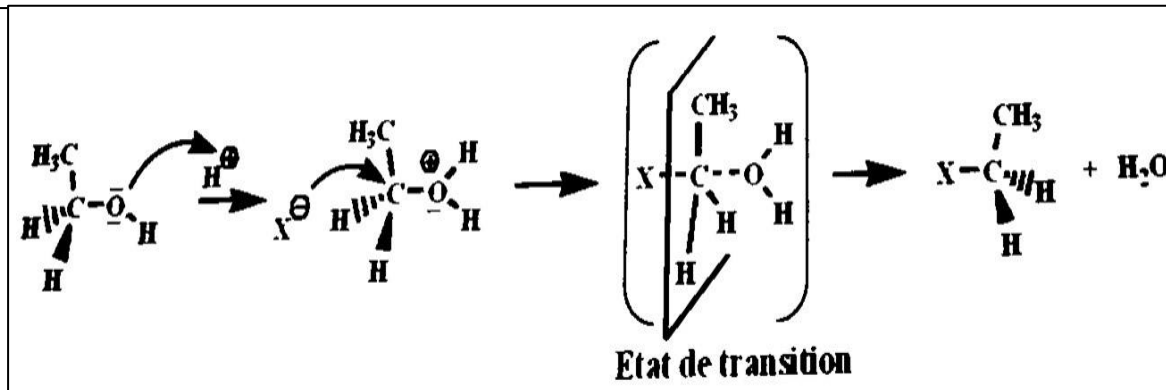
C'est-à-dire, selon que X se soit fixé d'un côté ou de l'autre on obtient un mélange 50/50 des **2 énantiomères** représentés ci-dessus.

Mécanisme de substitution S_N1 :

- 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 : $\text{III}^\circ > \text{II}^\circ \gg \text{I}^\circ$ dû à la stabilité du carbocation

Stéréochimie :

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

Alcool I° : S_N2**S_N2**Mécanisme de substitution S_N2 :

- La vitesse est fonction de la concentration d'alcool et de la concentration d'hydride. Réaction d'ordre 2 : $V = k[\text{ROH}] [\text{HX}]$
- Mécanisme **en 1 étape** (état de transition où tout se passe en même temps)
- Substrat : I° > II° >>> III° dû à l'encombrement de l'état de transition et donc peut-être gêner l'attaque de X⁻

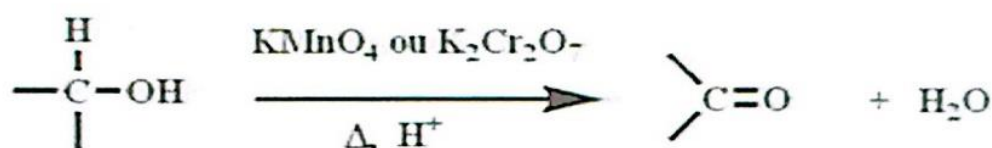
Stéréochimie :

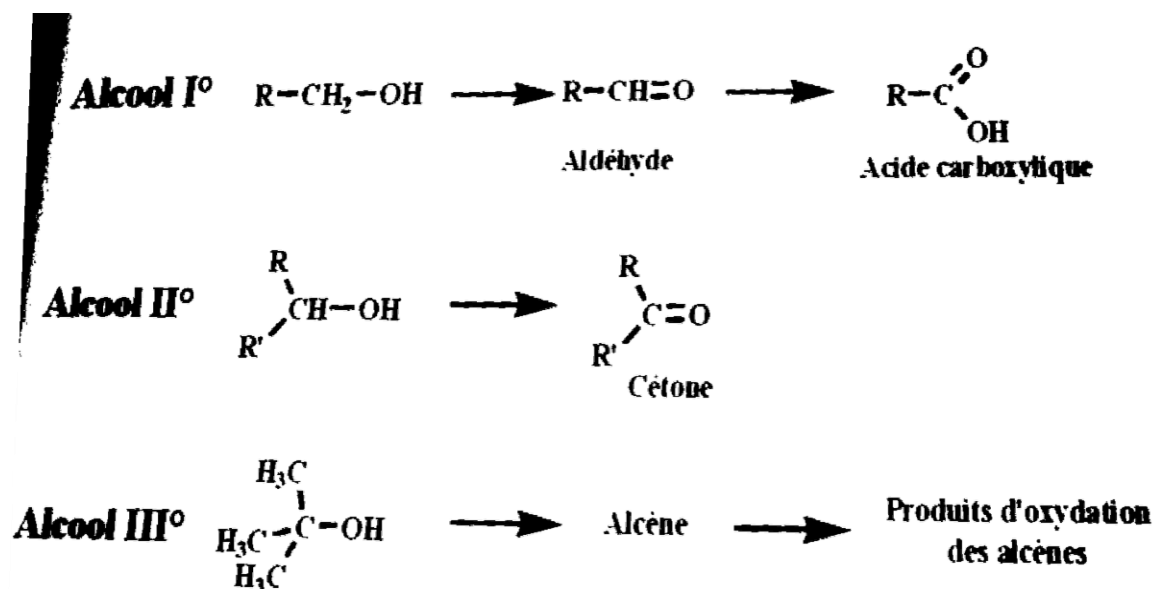
1 seule possibilité d'attaque, c'est le **côté opposé à la liaison C-O de l'oxygène**.

On n'obtient **donc pas** de mélange racémique puisque l'on a qu'un énantiomère sur deux.

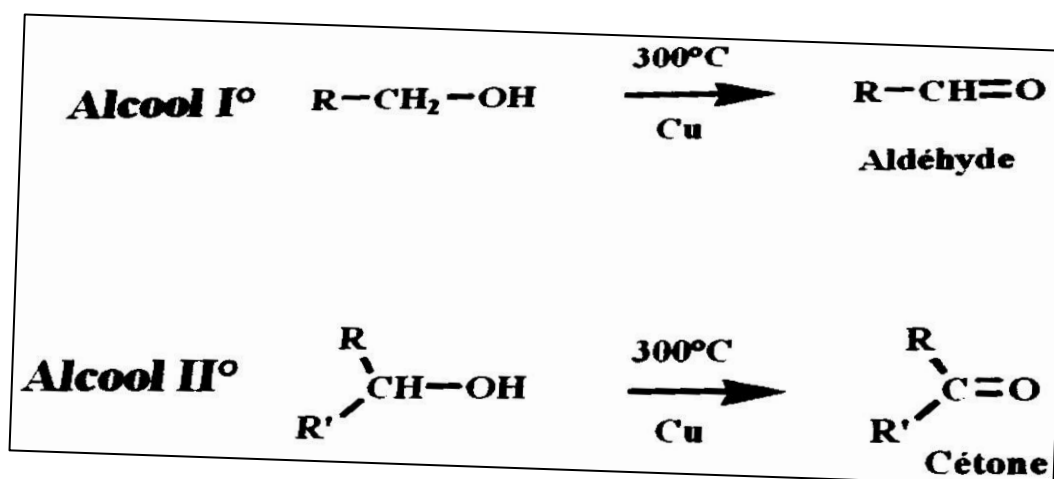
Si C* : un seul énantiomère.

Réaction **stéréospécifique** imposée par l'état de transition.

IV. Réaction d'oxydationA. Par le permanganate ou le dichromate de potassium :



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.