

LES ALCOOLS EN CHIMIE ORGANIQUE

Table des matières

Introduction	1
1 Structure et propriétés des alcools	1
2 Réactivité des alcools	2
2.1 En temps que nucléophile	2
2.1.1 Activation nucléophile des alcools	2
2.1.2 Synthèse de Williamson des éther-oxydes	2
2.1.3 Acétalisation : protection des groupements carbonyles	2
2.2 En temps qu'électrophile	3
2.2.1 Activation électrophile des alcools	3
2.2.2 Synthèse d'halogénoalcanes à partir d'alcools	3
2.2.3 Formation d'alcène par déshydratation intramoléculaire	4
3 Oxydation des alcools	4
Conclusion	5

Références :

Fosset, J'intègre Tout en un, Chimie PCSI
Durupthy, Hprépa, Chimie II PCSI
Rabasso, Chimie organique - Généralités

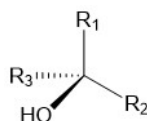
Introduction

Les alcools sont des molécules possédant une fonction hydroxyle, c'est à dire un groupement -OH lié à un carbone. Cette fonction est à la fois présente dans beaucoup de composés naturels comme les sucres ou les essences naturelles mais également comme solvant en chimie organique.

Les alcools ont des propriétés très intéressantes en synthèse comme leur basicité, acidité de Brønsted ou encore nucléophilie ou électrophilie.

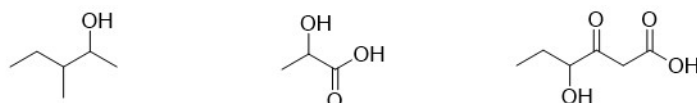
1 Structure et propriétés des alcools

Le groupement hydroxyle est constitué d'un carbone tétragonal lié à un groupement hydroxyle -OH.

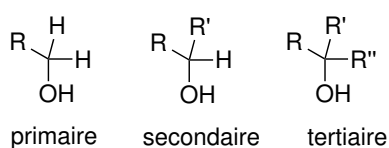


Si le groupement hydroxyle est sur la chaîne principale, on les nomme alcan-p-ol, où p est la position de l'alcool sur la chaîne carbonnée. Si l'alcool n'est pas la fonction principale, il est désigné par le préfixe hydroxy-.

Rappel : les fonctions non principales et les substituants de la chaîne principale sont nommées dans l'ordre alphabétique.



Les alcools peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires, selon le nombre de substituant (différent de H) :



Plusieurs propriétés des alcools sont importantes à retenir :

- La liaison O-H est une liaison polarisée, du fait de la forte différence d'électronégativité entre l'oxygène et l'hydrogène. Les alcools peuvent donc former des **liaisons hydrogènes**. C'est pourquoi ces espèces organiques sont, en générale, solubles dans l'eau.
- Les alcools peuvent être facilement caractérisées par spectroscopie infrarouge : la vibration d'élongation de la **liaison O-H est visible entre 3200 et 3600 cm⁻¹**. La bande correspondante est large en solution à cause des liaisons hydrogènes.
- Les alcools sont des espèces **amphotères** : ils peuvent jouer le rôle de base de Brønsted (couple ROH₂⁺/ROH, pKa ∼ -2), ou le rôle d'acide de Brønsted (couple ROH/RO⁻, pKa ∼ 16-18). Les alcools tertiaires sont plus acides que les alcools primaires : leur base conjuguée est plus stable, car la charge négative de l'alcoolate se répartit sur plusieurs atomes.
- Les alcools sont des espèces à la fois **nucléophiles et électrophiles** (par protonation). Ces propriétés seront détaillées par la suite.

2 Réactivité des alcools

2.1 En temps que nucléophile

2.1.1 Activation nucléophile des alcools

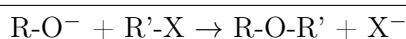
Du fait de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène et de son caractère de base de Lewis (présence de doublets non liants sur l'oxygène), les alcools sont des espèces nucléophiles.

Au vu du pKa usuel du couple ROH/RO⁻, les alcools sont sous forme protonée dans l'eau. Pour exacerber la nucléophilie des alcools, la stratégie est de former un **ion alcoolate** grâce à une base forte (comme NaH (pKa(H₂/H⁻) = 35) ou un amidure comme le diisopropylamidure de lithium LDA (pKa((iPr)₂NH/(iPr)₂N⁻)=36)) dans un solvant organique dissociant (comme le DMSO).

Les alcools primaires sont plus nucléophiles que les alcools secondaires, eux mêmes plus nucléophiles que les alcools tertiaires du fait de leur faible encombrement (la notion de nucléophilie est une notion cinétique).

2.1.2 Synthèse de Williamson des éther-oxydes

La synthèse de Williamson est une **substitution nucléophile (SN) d'un halogénoalcane (RX) avec un ion alcoolate** :

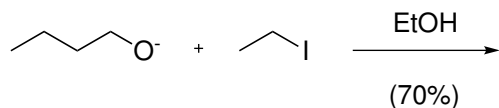


Pour déterminer s'il s'agit d'une SN₁ ou SN₂, il faut raisonner (comme pour toute substitution nucléophile) sur la stabilisation du carbocation, la classe du RX, le solvant etc. La synthèse de Williamson est favorisée par les halogénoalcane (RX) primaires car i) ils sont peu encombrés et ii) l'alcool est aussi une base forte, la β-élimination (si il y a un H en α de l'halogène) peut alors se produire mais est favorisée par des RX secondaires ou tertiaires.

La synthèse de Williamson peut se dérouler en intramoléculaire et former alors un époxyde (cycle à 3 chaînons avec 2 carbones et 1 oxygène).

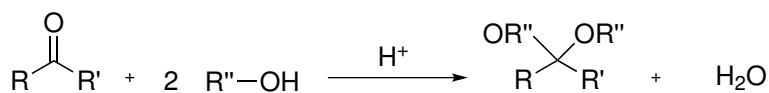
Cette synthèse s'utilise notamment pour protéger les alcools en éthers.

Exemple :

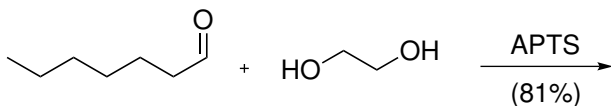
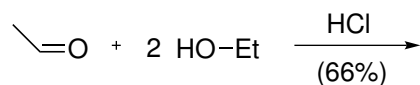


2.1.3 Acétalisation : protection des groupements carbonyles

Le carbone des fonctions carbonyles est électrophile (voir cours sur les organomagnésiens). Pour protéger cette électrophilie, les fonctions carboxyles peuvent être changées en **acétals** par action d'un alcool ou d'un diol. Cette fonction permet également de protéger les alcools en milieu basique. La réaction nécessite un catalyseur acide, souvent l'APTS (acide paratoluène sulfonique), acide fort soluble en milieu organique.



Exemple :



Mécanisme

La réaction est sous contrôle thermodynamique, l'équilibre peut être déplacé par élimination de l'eau produite au cours de la réaction par un **montage Dean Stark** (Figure à la fin du cours). Une fonction acétal est détruite en milieu acide (le mécanisme est similaire à la protection).

2.2 En temps qu'électrophile

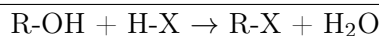
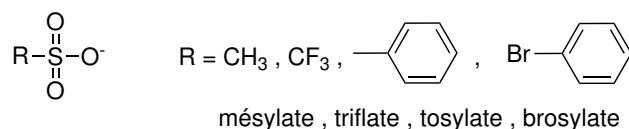
2.2.1 Activation électrophile des alcools

Le carbone lié à la fonction hydroxyle des alcools a un caractère électrophile dès lors qu'il est lié à un bon groupe partant (**bon nucléofuge**). En effet, il pourra alors réagir avec un nucléophile pour libérer le nucléofuge. Le caractère électrophile d'un alcool peut être exalté en formant :

- ROH_2^+ par protonation
- **des acides sulfoniques**. Ils sont synthétisés à partir de l'alcool et de chlorure de sulfonate (MsCl, TfCl, TsCl...). Les alkyl-, arylsulfonates sont de très bons groupes partants car ce sont des bases faibles, très stables (forte délocalisation de la charge négative).

2.2.2 Synthèse d'halogénoalcanes à partir d'alcools

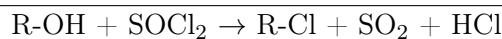
- A partir des halogénures d'hydrogène :



Tout d'abord, comme la réaction s'effectue dans l'eau, l'alcool peut se protoner et former ROH_2^+ . L'espèce HX possède une liaison très polarisée et en milieu aqueux (dissociant), elle est sous la forme $\text{H}_{(aq)}^+ + \text{X}_{(aq)}^-$. L'halogénure peut réagir par **substitution nucléophile** pour former l'halogénoalcane RX .

La protonation préalable de l'alcool est primordiale pour former un bon nucléofuge ($-\text{OH}_2^+$) avant l'attaque de l'halogénure.

— Par utilisation de chlorure de thionyle :

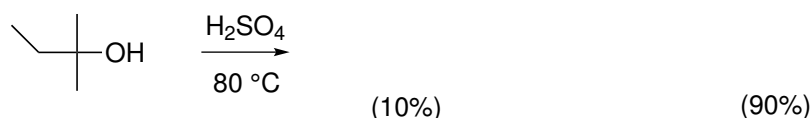


Le chlorure de thionyle peut être remplacé par PCl_5 ou PCl_3 (PBr_3 pour former le bromoalcane).

2.2.3 Formation d'alcène par déshydratation intramoléculaire

Comme discuté dans la partie précédente, le caractère nucléofuge des alcools peut être exalté par protonation ou par synthèse d'acides sulfoniques. **Si un H est en β de l'alcool**, une déshydratation est alors possible formant un alcène.

Exemple :



La régiosélectivité est régie par la règle de Zaitsev : l'alcène le plus substitué est formé. Si l'alcool est primaire, l'élimination est de type E1 (départ préalable de H_2O et formation d'un carbocation), alors que les alcools secondaires et surtout tertiaires conduisent à une élimination de type E_2 .

3 Oxydation des alcools

Dans le cadre d'un aménagement fonctionnel de la chaîne carbonée d'une molécule, l'oxydation des alcools permet d'**obtenir des fonctions carbonylées ou acide carboxylique** qui ont des réactivités bien particulières.

L'oxydation d'un alcool peut être **ménagée**, c'est à dire qu'elle ne modifie pas le squelette carboné de la molécule (à ne pas confondre avec une oxydation **douce**). Les oxydations douces permettent de former des aldéhydes à partir d'alcools primaires.

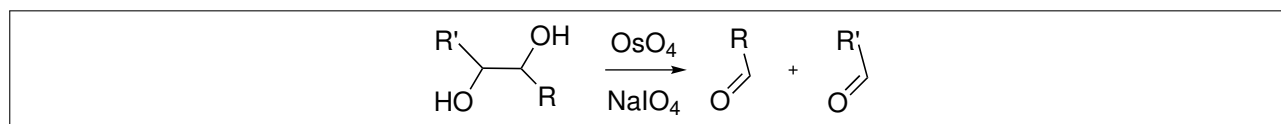
Les alcools tertiaires ne peuvent pas subir d'oxydations ménagées.

Oxydant	KMnO ₄	Cr ₂ O ₇ ²⁻	CrO ₃ -pyridine	CICOCOCl, DMSO
Alcool primaire*	acide carboxylique	acide carboxylique	aldéhyde	aldéhyde
Alcool secondaire*	cétone	cétone	cétone	cétone
Commentaires			réactif de Collins	réactif de Swern

Oxydant	CrO ₃ , H ₂ SO ₄	MnO ₂
Alcool primaire*	acide carboxylique	aldéhyde
Alcool secondaire*	cétone	cétone
Commentaires	réactif de Jones	pour les alcools allyliques

*Produit d'oxydation sur un alcool primaire (resp. secondaire)

Les diols peuvent également subir des coupures oxydantes dans les conditions de Lemieux-Johnson. Sans aucun contrôle, la réaction peut mener à deux cétones (pour un diol secondaire) ou à deux acides carboxyliques (pour un diol primaire). Pour effectuer une oxydation douce, la température et la durée de réaction doivent être contrôlées.

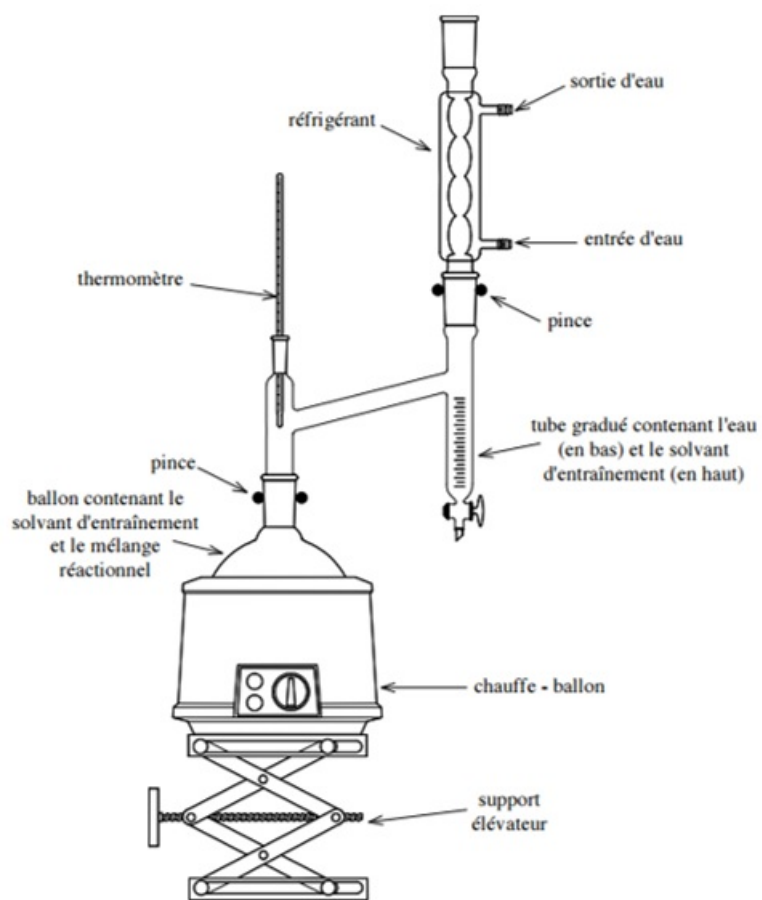


Le tétraoxyde d'osmium est utilisé en quantité catalytique. Le periodate de sodium permet à la fois d'effectuer la coupure oxydante mais également de régénérer le catalyseur.

Conclusion

Les alcools sont des composés dont les propriétés sont très variées et intéressantes dans le cadre de l'aménagement fonctionnel du squelette carboné. A partir d'alcools, il est possible de créer des halogénoalcanes, éthers, alcènes et des composés carbonylés.

Les alcools sont synthétisables à partir d'organomagnésiens, d'alcènes ou halogénoalcanes.



Montage Dean Stark