

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 tant que nucléophile	2
2.1.1 Activation nucléophile des alcools	2
2.1.2 Synthèse de Williamson des éther-oxydes	3
2.1.3 Acétalisation : protection des carbonyles	4
2.2 En tant qu'électrophile	5
2.2.1 Activation électrophile des alcools	5
2.2.2 Synthèse d'halogénoalcanes à partir d'alcools	6
2.2.3 Formation d'alcènes par déshydratation intramoléculaire	6
3 Oxydation des alcools	7
Conclusion	8

Références :

Fosset, J'intègre tout en un, Chimie PCSI

Barilero, J'assure aux concours, Chimie PCSI

Rabasso, Chimie organique

Cours des Olympiades de la chimie 2020, centre de préparation de Lyon, Margaux Roux

Vidéo de la chaîne Youtube *Blablareau au tableau*, Dean-Stark

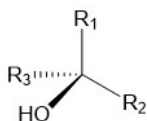
Introduction

Les alcools sont des molécules possédant un groupement, c'est à dire un groupe -OH lié à un carbone. La 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

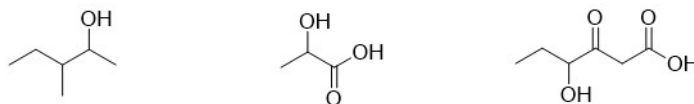
Le groupement hydroxyle est constitué d'un carbone tétragonal lié à un groupement hydroxyle -OH.



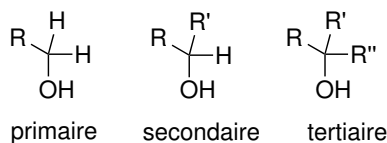
Si le groupement hydroxyle est sur la chaîne principale et est le groupement prioritaire, on utilisera le suffixe, où p est la position de l'alcool sur la chaîne carbonée. Si l'alcool n'est pas la fonction principale, il est désigné par le préfixe hydroxy-.

Rappels : i) la fonction principale est la fonction la plus oxydée de la molécule, on lui attribuera le suffixe ii) la numérotation sur la chaîne carbonée est telle que la fonction principale soit numérotée du plus petit indice possible iii) les fonctions non principales et les substituants de la chaîne principale sont nommés par ordre alphabétique.

Nommer les molécules suivantes :

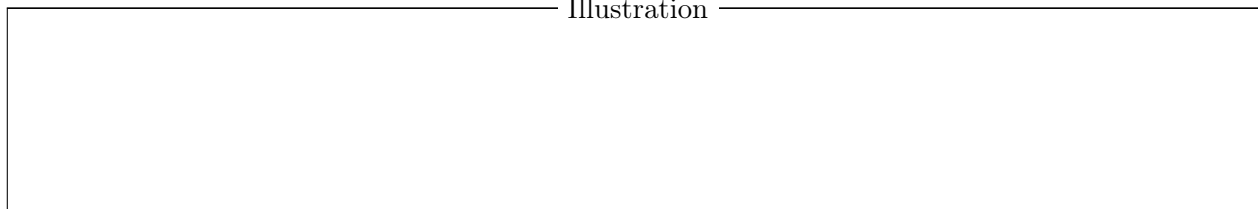


Les alcools peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires, selon le nombre de substituants (différents de H) qui les entourent :

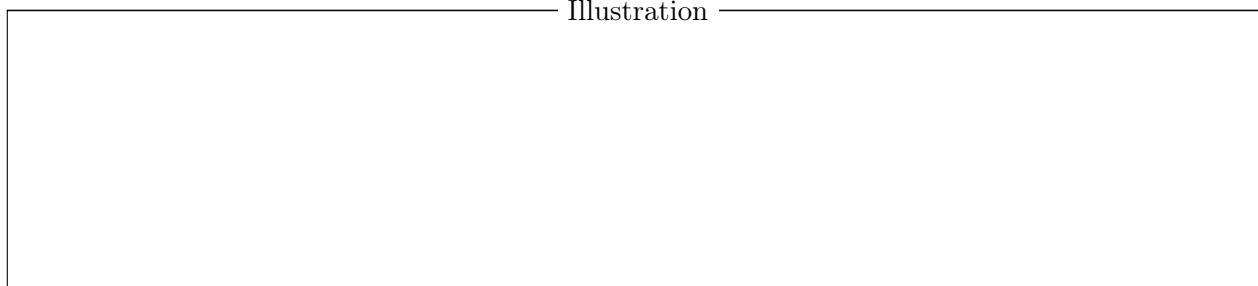


Plusieurs propriétés des alcools sont importantes à retenir :

- La liaison O-H est une liaison polarisée, du fait de la différence d'électronégativité élevée entre l'oxygène et l'hydrogène. De plus, l'oxygène possède des doublets non liants. Ainsi, les alcools peuvent former des C'est pourquoi ces espèces organiques sont, en général, solubles dans l'eau.



- Les alcools peuvent être facilement caractérisés par spectroscopie infrarouge : la vibration d'élongation de la liaison O-H est visible La bande correspondante est en solution à cause des liaisons hydrogènes.
- Les alcools sont des espèces : ils peuvent jouer le rôle de base de Brønsted (couple $\text{ROH}_2^+/\text{ROH}$, $\text{pK}_a \sim -2$), ou le rôle d'acide de Brønsted (couple ROH/RO^- , $\text{pK}_a \sim 16-18$). Les phénols sont plus acides que les alcools primaires (couple PhOH/PhO^- , $\text{pK}_a \sim 10$) : leur base conjuguée est plus stable, car la charge négative du phénolate est délocalisée.



- Les alcools sont des espèces qui peuvent se comporter comme après activation. Ces propriétés seront détaillées par la suite.

2 Réactivité des alcools

2.1 En tant que nucléophile

2.1.1 Activation nucléophile des alcools

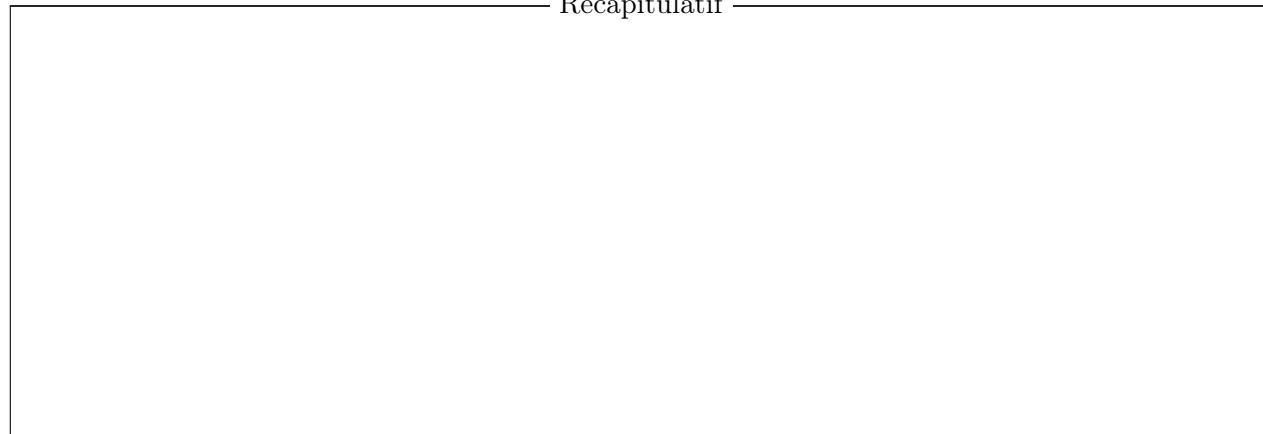
Le caractère base de Lewis dû à la présence de doublets non liants sur l'oxygène confère aux alcools la propriété d'être des espèces

Au vu du pK_a usuel du couple ROH/RO^- , les alcools sont sous forme protonée dans l'eau et donc peu nucléophiles. Pour exacerber la nucléophilie des alcools, la stratégie est de former un grâce à une base forte de pK_a plus élevé que le couple de l'espèce considérée.

On prend généralement ou.....

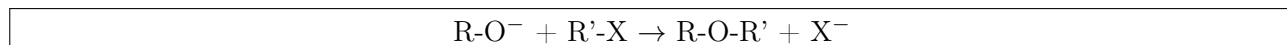
dans un solvant organique aprotique et dissociant (comme le DMSO). Dans le cas d'un phénol, la soude NaOH suffit pour déprotoner ($\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-)=14$) et former le phénolate.

Important : La nucléophilie d'un alcool est d'autant plus élevée que l'encombrement stérique autour du groupement hydroxyle est



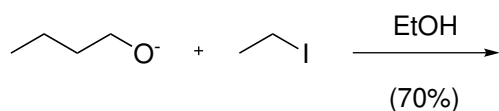
2.1.2 Synthèse de Williamson des éther-oxydes

La synthèse de Williamson est
 conduisant à

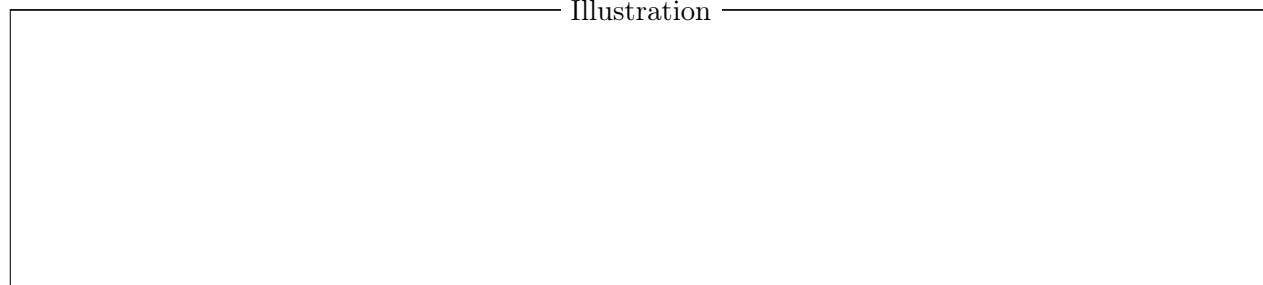


Pour déterminer s'il s'agit d'une SN_1 ou SN_2 , il faut raisonner (comme pour toute substitution nucléophile) sur la stabilisation du carbocation, la classe du RX, le solvant etc. En général, les alcools (primaires en particulier) étant des bons nucléophiles, le mécanisme est plutôt de type La synthèse de Williamson est favorisée par les halogénoalcanes (RX) car ils sont peu encombrés. **Attention!** L'alcool est aussi une base forte, la réaction (si il y a un H en α de l'halogène) peut alors se produire mais est favorisée par des RX secondaires ou tertiaires. Cette synthèse s'utilise notamment pour protéger les alcools en éther-oxydes.

Exemple de synthèse de Williamson :



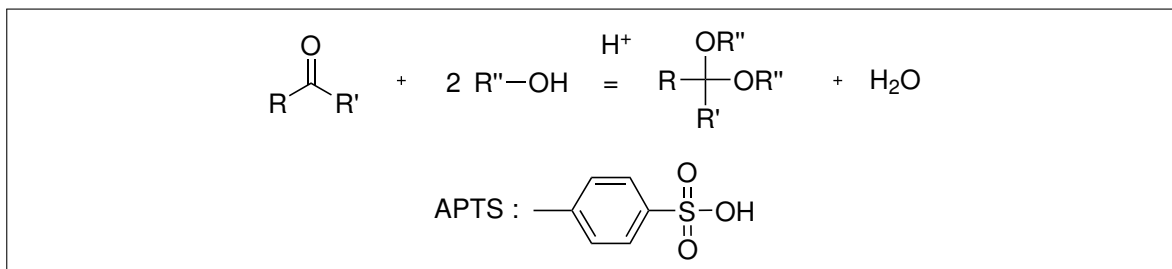
Remarques : i) la synthèse de Williamson peut se dérouler en intramoléculaire de sorte à former un époxyde (cycle à 3 chaînons avec 2 carbones et 1 oxygène ii) une protection efficace d'un alcool consiste à le convertir en étheroxyde benzylique (en utilisant le bromure de benzyle $Ph-CH_2-Br$ souvent noté $Bn-Br$). On pourra déprotéger l'étheroxyde benzylique par une réaction d'hydrogénolyse avec $H_2(g)/Pd/C$ afin de régénérer l'alcool.



2.1.3 Acétalisation : protection des carbonyles

Le carbone des fonctions carbonyles est électrophile (voir cours sur les organomagnésiens et réactivité des dérivés carbonylés). Les carbonyles peuvent donc potentiellement réagir avec tout nucléophile présent dans le milieu réactionnel.

Pour protéger et masquer cette électrophilie, les fonctions carbonyles peuvent être protégées. Pour cela, on peut les convertir en par action d'un alcool ou d'un diol. Cette réaction d'..... permet également de protéger les alcools en milieu basique. La réaction nécessite un catalyseur acide, souvent est employé car il a l'avantage d'être



Exemples de réactions d'acétalisation :

Mécanisme

La réaction est sous contrôle, l'équilibre peut être déplacé dans le sens de formation de l'acétal (ce qui permet d'augmenter le rendement de la réaction) par élimination de l'eau formée au cours de la réaction par un

(figure à la fin du cours).

Une fonction acétal est détruite en milieu acide aqueux : l'équilibre est déplacé dans le sens indirect (de l'équilibre représenté page 4) par introduction d'un large excès d'eau. Le mécanisme est exactement l'inverse de celui écrit ci-dessus.

2.2 En tant qu'électrophile

2.2.1 Activation électrophile des alcools

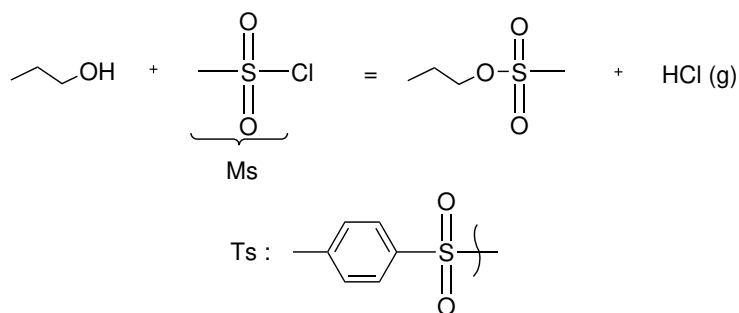
Le carbone lié au groupe hydroxyle des alcools possède un caractère électrophile (car le carbone est moins électronégatif que l'oxygène). Cependant, HO^- est un mauvais groupe partant car c'est une base forte ($\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-)=14$). On retiendra de façon générale qu'un nucléofuge est d'autant meilleur groupe partant que son caractère basique est faible et qu'il est stable. Il faudra alors en un meilleur groupe partant aussi appelé que HO^- . Ainsi, en présence d'un nucléophile, le nucléofuge pourra être libéré. Le caractère électrophile d'un alcool peut être exalté en formant :

- formé par protonation de l'hydroxyle. Il permettra de libérer de l'eau, très bon nucléofuge, base faible ($\text{pK}_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})=0$)

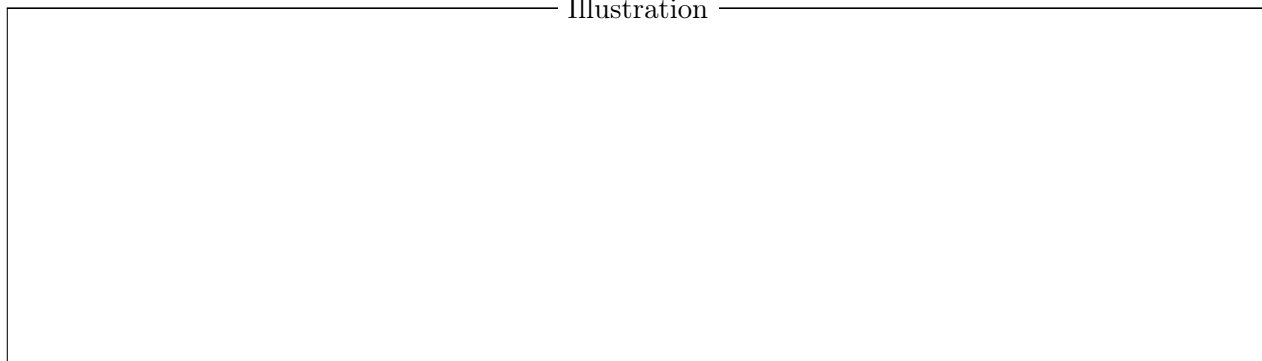
Illustration



- 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 (grande délocalisation de la charge négative).

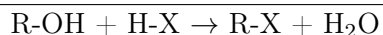


Illustration



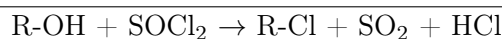
2.2.2 Synthèse d'halogénoalcanes à partir d'alcools

— 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 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 un mécanisme SN_1 (dans le cas d'un alcool tertiaire) ou SN_2 (dans le cas d'un alcool primaire).

— Par utilisation de chlorure de thionyle :

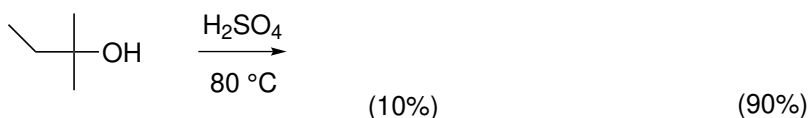


Le chlorure de thionyle SOCl_2 peut être remplacé par PCl_5 ou PCl_3 (ou PBr_3 pour former le bromoalcane).

2.2.3 Formation d'alcènes 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 est alors possible et conduit à la formation d'alcènes.

Exemple :



La régiosélectivité est régie par : l'alcène le plus substitué est formé. Si l'alcool est primaire, l'élimination est de type E1 (en 2 étapes, avec départ préalable de H_2O et formation d'un carbocation puis départ de $\text{H}_{(aq)}^+$), alors que les alcools secondaires et surtout tertiaires conduisent à une élimination de type E_2 .

— Mécanisme —

3 Oxydation des alcools

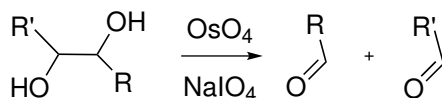
Dans le cadre d'un aménagement fonctionnel de la chaîne carbonée d'une molécule, l'oxydation des alcools permet d'**obtenir des fonctions carbonyles ou acides carboxyliques** qui ont des réactivités bien particulières. Les oxydations sont dites lorsqu'elles conduisent à un à partir d'un alcool primaire plutôt qu'au stade le plus oxydé qui est Les alcools tertiaires ne peuvent pas subir d'oxydation.

Récapitulatif

Oxydants puissants :

Oxydants doux :

Un diol vicinal peut également subir dans les conditions dites En effet, on a au cours de la réaction à la fois oxydation des alcools en carbonyles et rupture d'une liaison C-C d'où le nom de coupure oxydante. Pour effectuer une oxydation douce comme dans l'exemple ci-dessous, la température et la durée de réaction doivent être contrôlées.

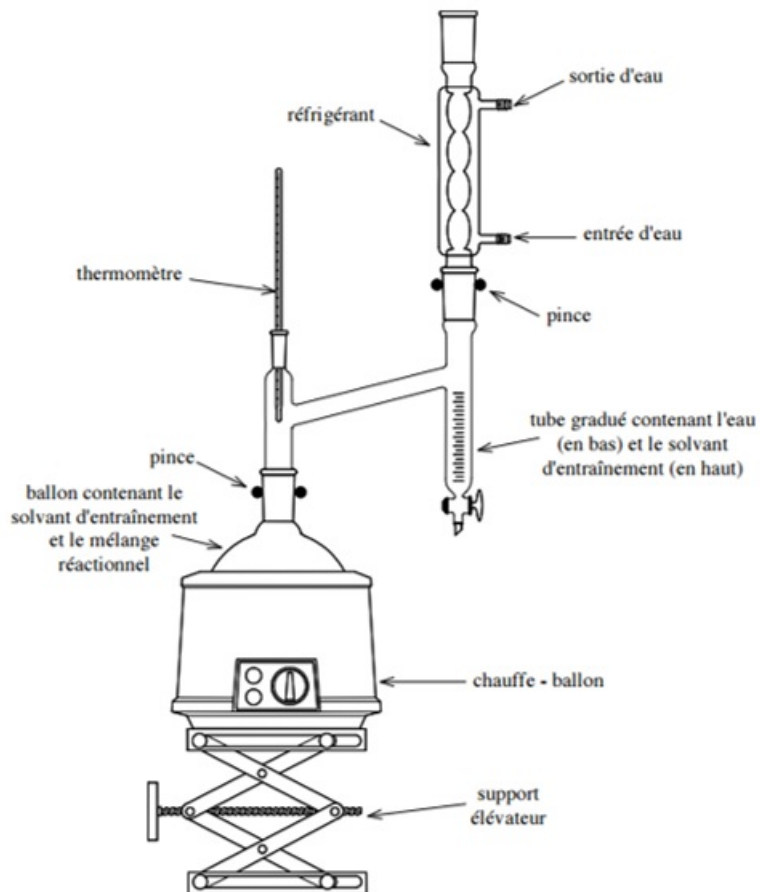


Le tétraoxyde d'osmium (OsO_4) est utilisé en tandis que le periodate de sodium (NaIO_4) est utilisé en Il permet à la fois d'effectuer la coupure oxydante mais également de régénérer le catalyseur.

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 former des halo-génoalcanes, éthers, alcènes et des composés carbonylés.

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



Montage Dean Stark

Le principe de fonctionnement est illustré dans la vidéo de *Blablareau au tableau* intitulée Dean-Stark.