

# Fiche 9 : Les alcools

Tutorat 2018-2019

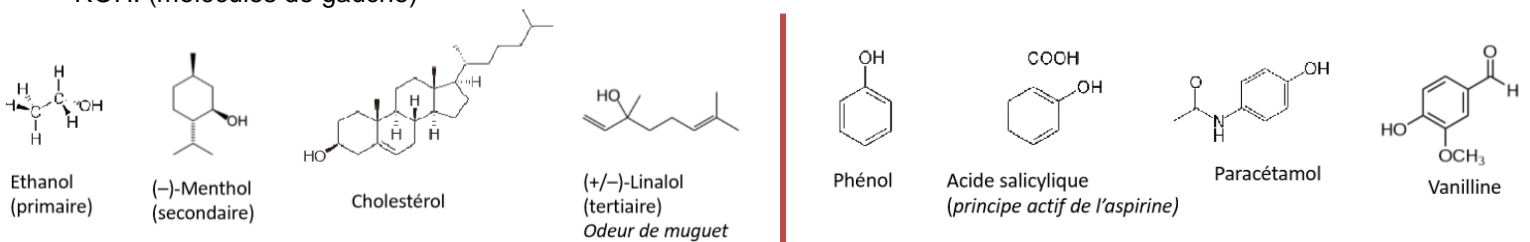
Reprends diapo4 23 à 42

## SOMMAIRE

- I) CARACTÉRISTIQUES ET RÉACTIVITÉ DE LA FONCTION
- II) ACIDITÉ DES ALCOOLS
- III) BASICITÉ DES ALCOOLS
- IV) NUCLÉOPHILIE DES ALCOOLS ET ALCOOLATES
- V) PROPRIÉTÉS ÉLECTROPHILES DES ALCOOLS ET ACIDES CONJUGUÉS
- VI) DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS
- VII) OXYDATION

## Caractéristiques et réactivité de la fonction

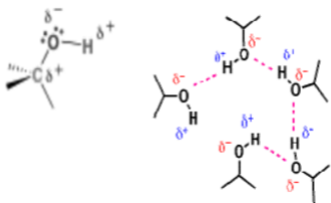
**Généralités:** Espèces chimiques dont un atome de carbone tétragonal porte un groupe hydroxyle OH. Ils sont notés ROH. (molécules de gauche)



**Des alcools particuliers:** Les **phénols**. Le groupe OH est lié à un atome trigonal appartenant à un cycle aromatique tel que le benzène. Les phénols possèdent une réactivité particulière. (molécules de droite)

**Présentation générale:** Le O est plus **électronégatif** que le C et le H. Ce qui fait que la molécule est **polarisée**, le C et le H sont des centres électrophiles (ils ont un déficit en électrons) tandis que le O est nucléophile (surplus d'électrons).

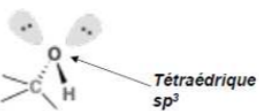
Electronégativité	C	O	H
	2,55	3,44	2,2



Les alcools sont aussi connus pour former des **liaisons hydrogènes**, ce qui peut créer un réseau. (Vu que le O est très électronégatifs, ça attire les H qui sont en déficit d'électrons).

Par exemple l'**éthanol** avec une masse moléculaire de 46 avec un point d'ébullition de 78° -> **liquide** à température ambiante. Le **propane** avec une masse moléculaire similaire a un point d'ébullition de -42° -> **gaz** à température ambiante; du fait de l'absence complète de liaisons hydrogènes au sein de la structure (le manque d'interaction entre les molécules fait que le propane sera gazeux).

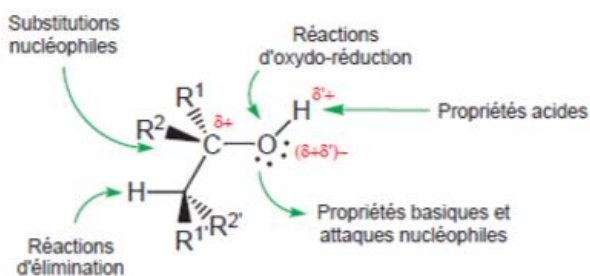
<chem>H3C-C(OH)H</chem>	<chem>H3C-C(H)2-CH3</chem>
Ethanol MW 46, bp 78°	Propane MW 44, bp -42°C



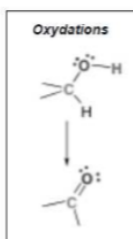
**Structure:** La structure des alcools est **tétrahédrique hybridée  $sp^3$** . Les liaisons C-O sont relativement plus fortes en terme d'énergie par rapport à la liaison C-C par exemple.

**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>

**Réactivité:** Les alcools on une réactivité riche, il y a de nombreuses possibilités de réactions :

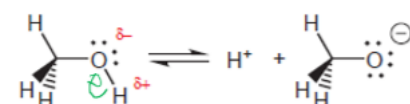


- **C** : SN
- **O** : Propriétés basiques (grâce à son DNL qui capte les protons) et attaques nucléophiles.
- **OH** : Réaction d'oxydo-réduction
- **H** : Propriétés acides (va pouvoir être arraché par une base sans trop de difficulté)
- **H en alpha du C** : Réaction d'élimination

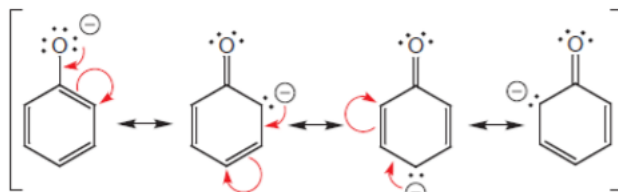


## Caractère acide des alcools

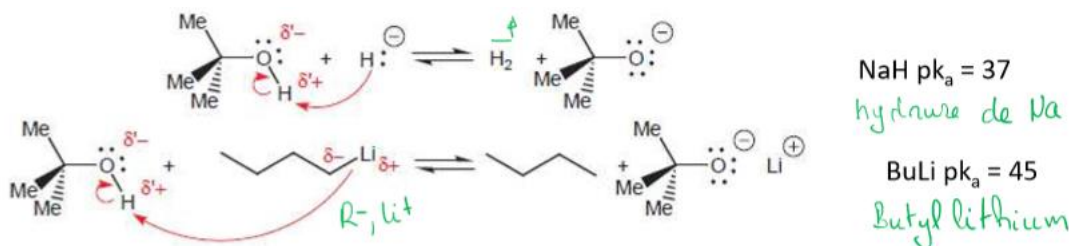
La polarisation de la liaison O-H prédispose la liaison à une rupture hétérolytique en solvant polaire. Cette caractéristique est à l'origine des propriétés acides des alcools et des phénols.



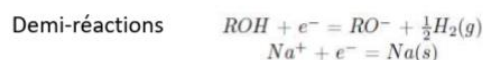
Le **pK<sub>a</sub> des alcools** est d'environ **16-18** (14 pour l'eau). Les alcools sont des **acides faibles**. (les alcoolates sont des bases fortes). Le **pK<sub>a</sub> du phénol** est de l'ordre de **10**. Cette valeur plus faible est liée à la stabilisation de la base conjuguée par **mésomérie** :



La déprotonation *quantitative* des alcools peut être réalisée par des **bases fortes** (pK<sub>a</sub> de l'acide conjugué très élevé) telles que des hydrures (H<sup>-</sup>) basiques (NaH, KH), ou des organométalliques tels que RLi.



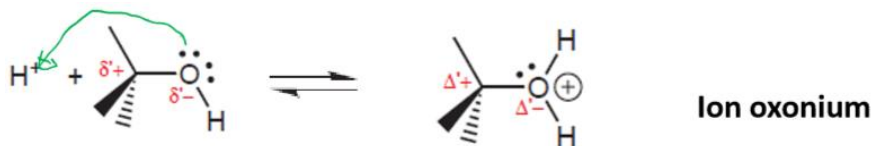
Les **métaux alcalins** peuvent aussi être utilisés, selon le bilan (réaction d'oxydo-réduction) et permettent la formation de l'alcoolate (base conjuguée de l'alcool) :



## Caractère basique des alcools

Basicité liée à l'existence de doublets non liants sur l'atome d'oxygène.

Le pK<sub>a</sub> des **oxoniums**, acides conjugués des alcools, est d'environ -2. Les alcools sont des **bases faibles** (les oxoniums sont des acides forts).



**Remarque:** les alcools, peu basiques et peu acides et donc relativement inertes, sont utilisés fréquemment comme **solvants protiques** (EtOH, iPrOH, BuOH,...) (Et= éthyle =2C; Pr=propyle=3C; Bu=butyle=4C).

**Les espèces de type alcoolates et oxoniums sont beaucoup plus réactives et contrôlent la réactivité des alcools.**

Alcoolate	Alcool	Ion oxonium
Base conjuguée de l'alcool Base forte	Acide faible / base faible pK <sub>a</sub> = 16/18 (14 pour l'eau) pK <sub>a</sub> <b>phénol</b> = 10	Acide conjugué de l'alcool Acide fort pK <sub>a</sub> = -2

## La nucléophilie des alcools et des alcoolates

Liée aussi à l'existence de doublets non liants sur l'atome d'oxygène.

### Nucléophilie des alcoolates

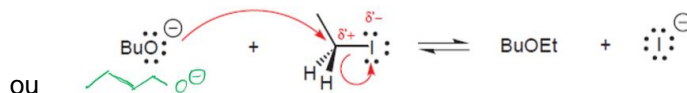
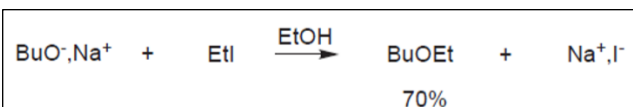
Les alcoolates peu encombrés peuvent intervenir en tant que nucléophiles. Mais... Compétition possible avec la basicité.

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

Méthode de préparation d'éthers-oxydes.

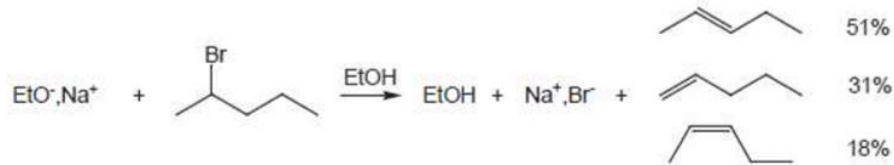


Par exemple :



L'halogénure d'alkyle est primaire et peu encombré. Il s'agit ici d'un mécanisme de type **SN2**.

**Rappel :** Exemples: Lorsque le dérivé halogéné est secondaire ou tertiaire, la **réaction d'élimination** devient compétitive. Elle met en jeu le caractère basique plutôt que nucléophile de l'alcoolate, et implique la labilité d'un atome d'hydrogène en position  $\beta$  de l'atome X du dérivé halogéné.

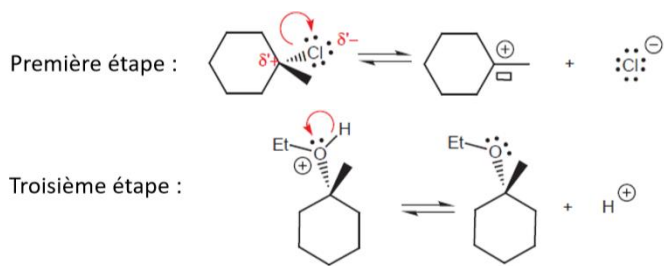
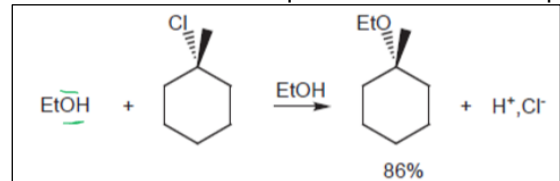


### Nucléophilie des alcools

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

### Substitution nucléophile sur un dérivé halogéné tertiaire:

Mécanisme de type SN1



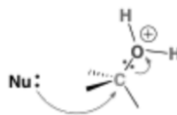
### L'électrophilie des alcools et des ions oxoniums



Alcool  
Mauvais électrophile  
 $\text{HO}^-$ , base forte, est un mauvais groupe partant (nucléofuge).

Généralités – Ions oxoniums

L'alcool est un mauvais nucléofuge, son carbone est un mauvais électrophile et donc n'est pas très réactif. Contrairement à l'ion oxonium, qui est un bon nucléofuge et dont le carbone est un bon électrophile. Pour que l'alcool devienne un bon groupement partant, il se fait protoné et devient un ion oxonium, ce type de réaction se fait donc en milieu acide.



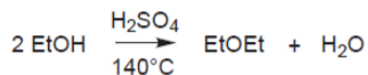
Ion oxonium  
Bon électrophile

### Déshydratation intermoléculaire – synthèse des éther-oxydes:

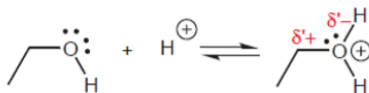


Réaction catalytique en milieu acide (protons). Mécanisme de type SN1 ou SN2 selon la nature de l'alcool.

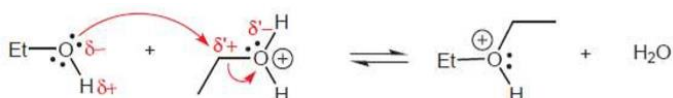
**Alcools primaires :** Exemple et mécanisme :



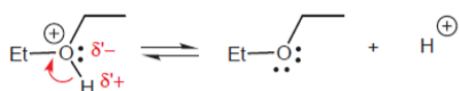
Etape 1: Protonation de l'alcool.



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

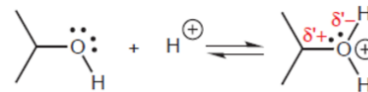


Etape 3: Déprotonation de l'éther-oxyde.

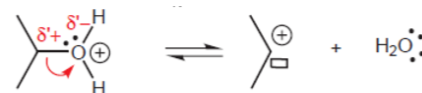


**Alcools secondaires et tertiaires :** Exemple et mécanisme

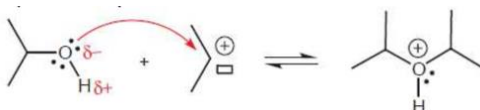
Etape 1: Protonation de l'alcool.



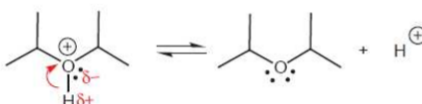
Etape 2: Formation du carbocation. **Mécanisme SN1.** Etape cinétiquement déterminante.



Etape 3: Attaque nucléophile de l'alcool sur le carbocation.

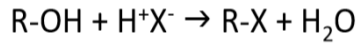


Etape 4: Déprotonation de l'éther-oxyde.

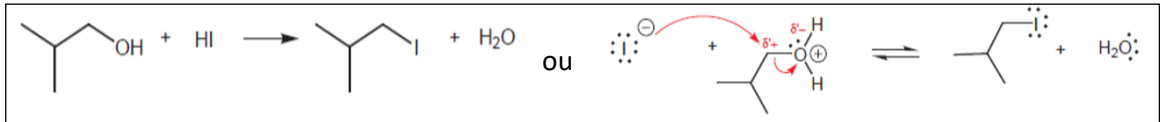


## Formation de dérivés halogénés en compétition avec formation d'étheroxydes par réactions de SN:

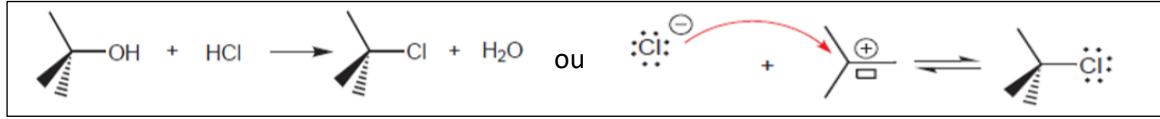
La substitution est compétitive de la réaction de formation des éther-oxides si la base conjuguée X<sup>-</sup> de l'acide est un bon nucléophile :



Exemples : 1.



2.



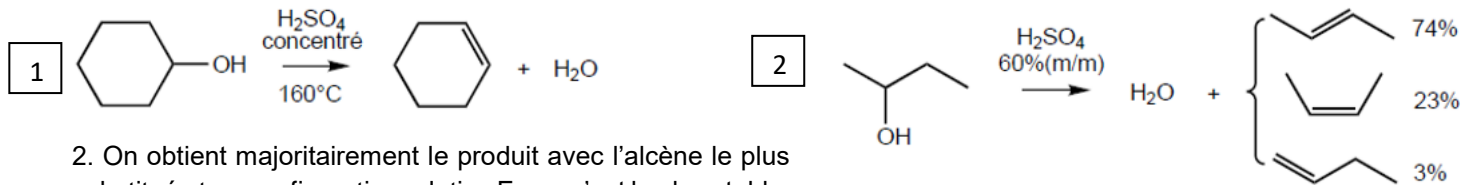
1 Le carbone est primaire, c'est donc une SN2.

2. Le carbone est tertiaire, c'est donc une SN1.

## Déshydratation des alcools

### Formation d'alcènes, réaction d'élimination:

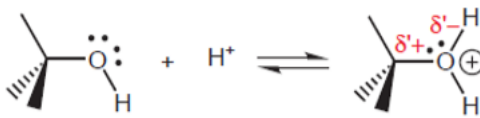
La réaction est compétitive avec la substitution nucléophile. Surtout observée avec les **alcools tertiaires**. Le dérivé **majoritairement** obtenu est le **plus substitué** ou le plus stable (règle de Zaitsev).



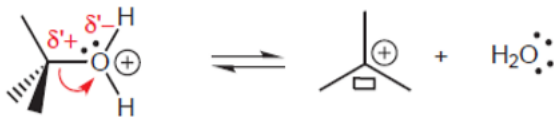
2. On obtient majoritairement le produit avec l'alcène le plus substitué et en configuration relative E, car c'est le plus stable.

Mécanisme:

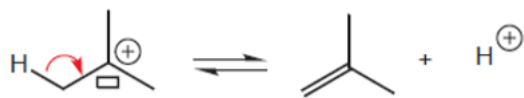
Etape 1: Protonation de l'alcool.



Etape 2: Formation du carbocation. Etape cinétiquement déterminante monomoléculaire E1.

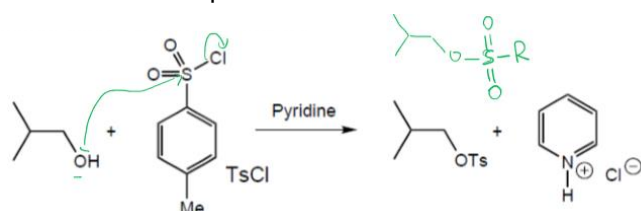


Etape 3: Elimination d'un proton.



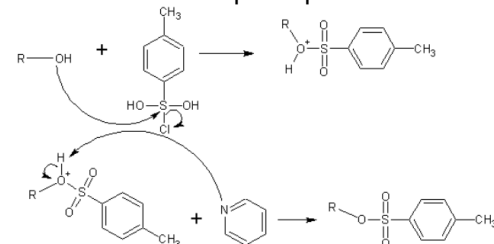
## Activation électrophile des alcools

**Activation électrophile des alcools:** HO- mauvais groupe partant, activité électrophile en milieu acide. En pratique, on réalise le plus souvent au laboratoire l'activation électrophile des alcools grâce à l'utilisation de réactifs spécifiques.

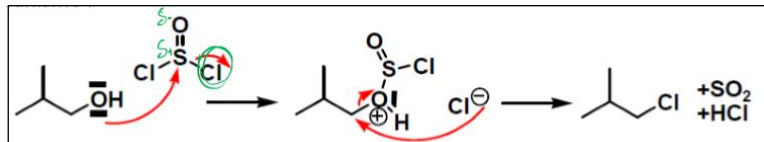
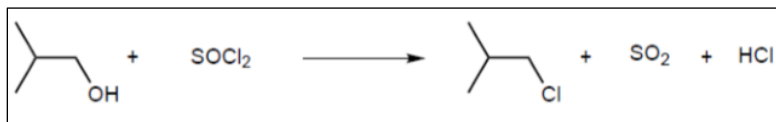


Diapo du Pr.Azoulay (gauche)

Image internet pour mieux visualiser la réaction (droite)

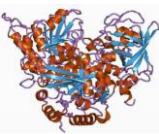


Description par rapport à l'image de gauche : le nucléophile (molécule de gauche) attaque l'électrophile (molécule de droite=TsCl), le Cl s'en va avec un électron (produit). La pyridine prend le proton de la nouvelle molécule formée. Ce qui donne le produit de droite (pyridine + proton) et de gauche (nucléophile+Ts sans le Cl).

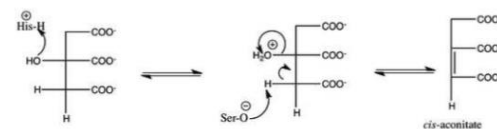


C'est la même réaction écrite sous deux formes différentes. On va remplacer sur la molécule le OH par du Cl. Comme l'alcool est un mauvais groupe partant, on passe par une activation électrophile. Le dnl de l'oxygène attaque le soufre, ce qui forme un intermédiaire qui est un bon groupement partant. Ensuite le nucléophile (Cl) attaque la molécule.

## Déshydratation biologique des alcools



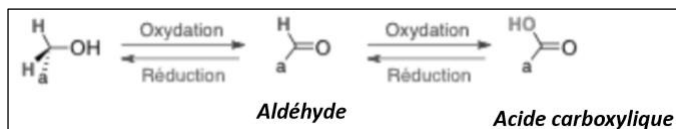
Ces réactions, catalysées par des enzymes, se rencontrent dans le métabolisme. Exemple: L'aconitase, une lyase, catalyse la déshydratation du citrate en cis-aconitate. L'enzyme est présent dans la mitochondrie et intervient alors dans le cycle de Krebs.



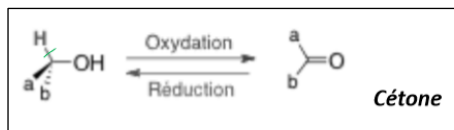
## Oxydation des alcools

**Oxydoréduction:** Une réaction d'oxydation se définit comme une transformation aboutissant à l'augmentation du nombre de liaison entre un atome de carbone et un atome plus électronégatif, tel que l'oxygène avec départ formel d'hydrure et transfert d'e- dans le bilan. Le processus inverse correspond à une réduction.

**Alcools primaires:** problème de sélectivité aldéhyde/acide carboxylique.

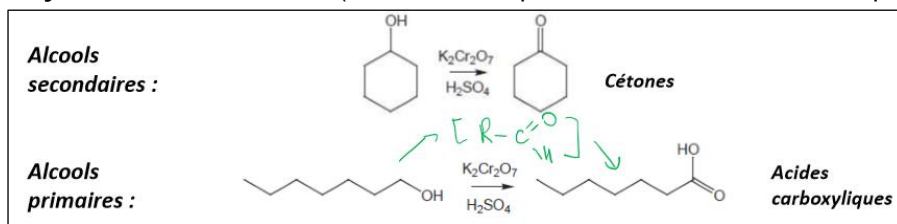


**Alcools secondaires:**



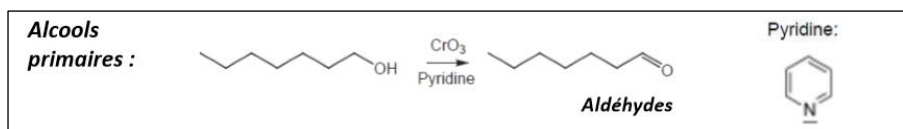
**Alcools tertiaires:** pas d'oxydation

**Oxydants "forts":**  $K_2Cr_2O_7$  (bichromate de potassium, en milieu acide aqueux) et  $KMnO_4$  (permanganate de potassium)



Un alcool secondaire deviendra une cétone, un alcool primaire deviendra un acide carboxylique (ne s'arrête pas à l'aldéhyde).

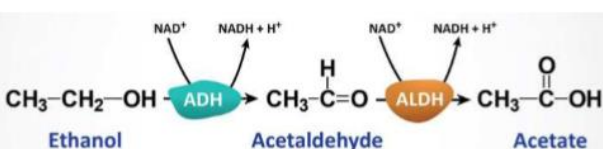
**Conditions d'oxydation plus "douces":**  $CrO_3$  et pyridine



Un alcool primaire deviendra une aldéhyde ; arrêt sélectif de l'oxydation.

## Oxydation biologique des alcools

Des réactions d'oxydation des fonctions hydrocyles en fonctions carbonylées se produisent dans le vivant, dans le métabolisme des glucides, des acides gras, des alcools...



Exemple: métabolisme de l'alcool. La majeure partie de l'éthanol est oxydée au niveau de l'hépatocyte en partie par l'alcool déshydrogénase (ADH). C'est une enzyme cytosolique utilisant le  $NAD^+$  comme cofacteur.