

Réactivité en chimie organique (4)



Les alcools

Et les amines

Il n'a pas eu assez de temps donc c'est seulement une intro pour les amines

Salut les loulous ! Vous croyez que c'était fini ? (moi aussi) Et bien non !

On va ainsi voir les alcools ensemble ! Trop fun ! Yay ! La chimie n'est jamais finie ;)

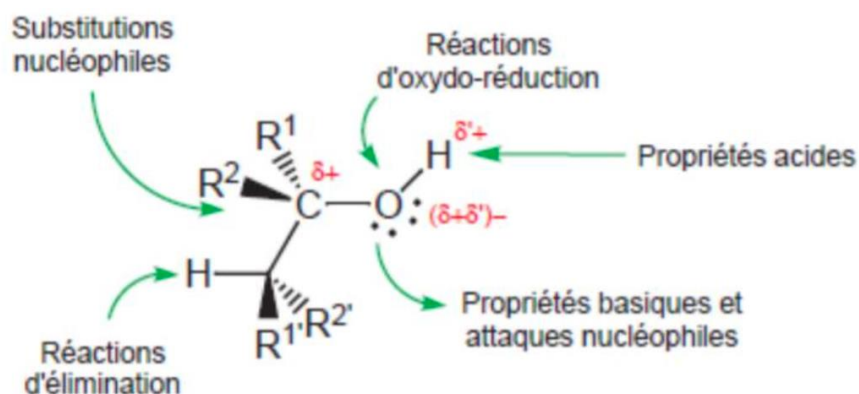
1) Introduction

Les alcools sont une famille de molécules dont un atome de carbone porte un groupe **hydroxyle** eh c'est mon nom OH. Ils sont notés ROH. Les alcools sont regroupés fréquemment sous forme naturel dans le règne végétale ou animal. Il existe des alcools particuliers : les phénols où groupe OH est lié à un carbone sp^2 appartenant à un cycle aromatique tel que le benzène, l'acide salicylique, le paracétamol, etc. Les phénols possèdent une réactivité particulière.

La fonction alcool a une différence d'électronégativité significative entre l'oxygène et l'atome de carbone qui fait que la molécule est **très réactive** et **polarisée**. Le carbone est électrophile, l'oxygène est nucléophile. La liaison OH nous met dans une configuration où les liaisons d'alcool entre eux peuvent créer des liaisons hydrogènes.

La réactivité des alcools : *en gros, sommaire du cours*

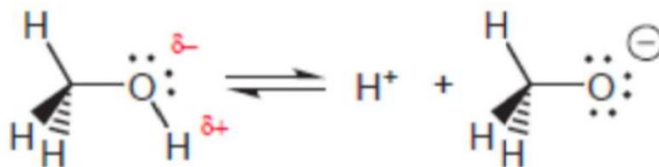
- **Réaction acides** → Une base peut arracher le H du groupement -OH qui a des propriétés acides
- **Réactions basiques** → Les DNL peuvent capter des protons
- **Substitution nucléophiles** → Si l'alcool est protoné, il devient un bon nucléofuge
- **Eliminations**
- **Oxydations** → L'alcool devient un dérivé carbonyle (= cétone)



2) Acidité et basicité

Les alcools sont amphotères, à la fois acide et base.

Alcool sous
forme d'acide



Alcoolate
= la base

La polarisation de la liaison O-H pré dispose la liaison a une rupture hétérolytique en solvant polaire. (vous voyez c'est que des notions que vous maîtriser déjà, hein ?) Cette caractéristique est à l'origine des propriétés acides des alcools et des phénols.

Le pKa des alcools est d'environ 16–18 (14 pour l'eau).

Les alcools sont des acides faibles, à l'inverse des alcoolates qui sont des bases fortes. (encore du cours acide base = plus un acide est faible, plus sa base est forte)

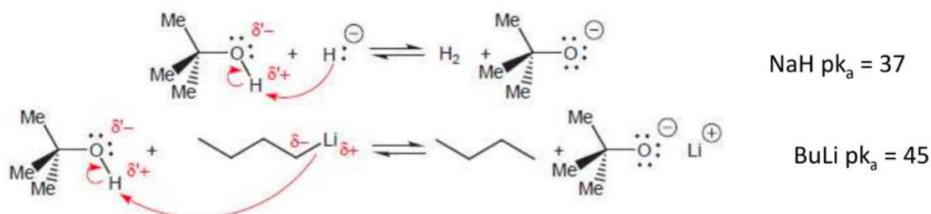
Le pKa des phénols est de 10

Ils sont + acides et leur base conjuguée est + stable grâce à la mésomérie.

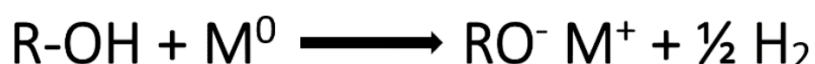
Comment obtenir des alcoolates = base de OH = O- ?

On obtient des alcoolates par déprotonation quantitative :

Elle peut être réalisée par des bases fortes (pKa de l'acide conjugué très élevé) telles que des hydrures (H-) basiques (comme NaH, KH), ou des organométalliques tels que R-Li :



Les métaux alcalins peuvent aussi être utilisés, selon le bilan suivant (réaction d'oxydo-réduction) :



La basicité est liée à la présence des doublets non liant sur l'atome d'oxygène.



Le pKa des oxoniums, acides conjugués des alcools (lorsqu'ils sont sous la forme de base), est d'environ -2 .

Les alcools sont des bases faibles, à l'inverse des oxoniums qui sont des acides forts.

Recap

On comprend que l'alcool est **peu basique** et **peu acide**, donc relativement inerte, ils sont utilisés fréquemment comme solvants polaires protiques (EtOH, iPrOH, BuOH, ...).

Les espèces de type alcoolates et oxoniums sont des espèces très réactive et *contrôlent la réactivité* des alcools.

3) Nucleophilie / Electrophilie

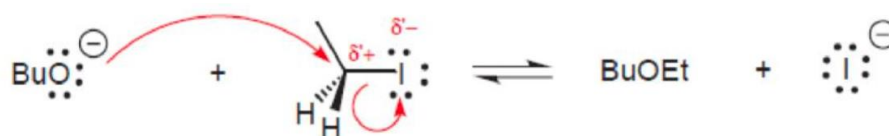
A - Nucléophilie des alcoolates :

Liée à la présence des doublets non-liants sur l'atome d'oxygène. Les alcoolates avec leur charge moins sont + nucléophiles que les alcools. Voyons leur caractère nucléophile par la :

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



Voyons un exemple :



L'alcoolate entraîne une substitution nucléophile sur le dérivé halogéné pour former un ether.

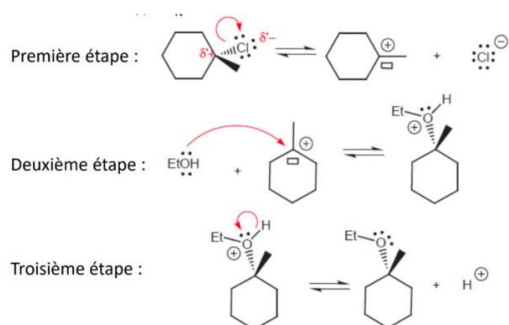
Ici, l'halogénure d'alkyle est primaire et peu encombré. Nous avons un solvant protique, mais malgré cela nous avons à faire à une SN2 notamment à cause du carbone primaire.

Si le dérivé halogéné était secondaire ou tertiaire, la réaction d'élimination devient compétitive, avec du chauffage on aura à faire à une élimination.

B - Nucléophilie des alcools :

Les alcools sont moins bon nucléophiles que les alcoolates mais sont aussi moins basiques. La réaction compétitive d'élimination peut être limitée, car nécessite d'une base forte. Ainsi le mécanisme principal est la SN.

⇒ Substitution nucléophile sur un dérivé halogéné tertiaire



C'est une SN1 (car dérivé tertiaire)

En deux temps, avec la formation du carbocation puis l'attaque de l'alcool sur le dessus ou le dessous puis l'obtention d'un mélange racémique.

C - Électrophile :

Alcool → Mauvais électrophile (HO^- , base forte, est un mauvais groupe partant).

Ion oxonium → Bon électrophile

Les réactions se font donc en milieu acide avec intervention d'oxoniums ++

⇒ *Déshydratation intermoléculaire avec un acide NON nucléophile*

⇒ = *synthèse des éther-oxydes*

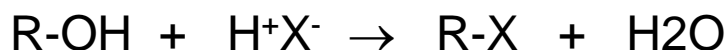


On a une formation d'éthers qui nécessite un apport de protons en quantité catalytique par un milieu acide pour protoner l'alcool.

- Alcools primaires : Mécanisme de $\text{S}_{\text{N}}2$
- Alcools secondaires ou tertiaires : Mécanisme de $\text{S}_{\text{N}}1$

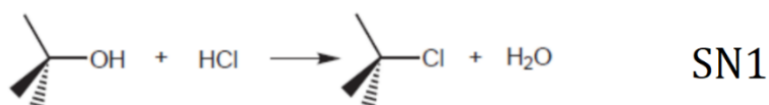
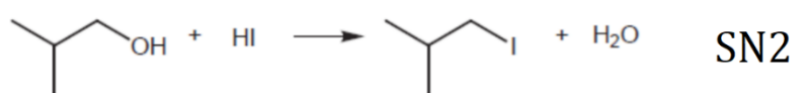
⇒ *Déshydratation intermoléculaire avec un acide nucléophile*

⇒ = *synthèse d'halogéno-alcanes*



L'acide utilisé est du type HX , X un halogène bon nucléophile qui attaque après le départ de l'ion oxonium. Cela se fait par $\text{S}_{\text{N}}1$ ou $\text{S}_{\text{N}}2$ en fonction du substrat (primaire/tertiaire).

Exemple :

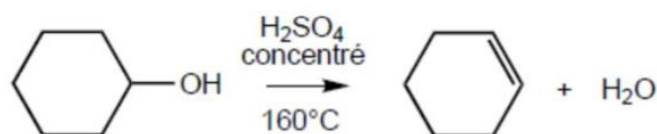


4) Élimination :

⇒ *Déshydratation intramoléculaire avec un acide NON nucléophile*

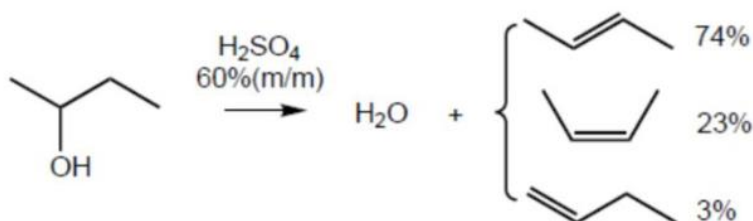
On a une formation d'alcène. Cette réaction se fait en présence d'acide non nucléophile (ex :H₂SO₄) et de chauffage. Surtout observé avec les alcools tertiaires.

Exemple



Le dérivé majoritairement obtenu est le plus substitué ou le plus stable (règle de Zaitsev).

Exemple



5) Activation électrophile :

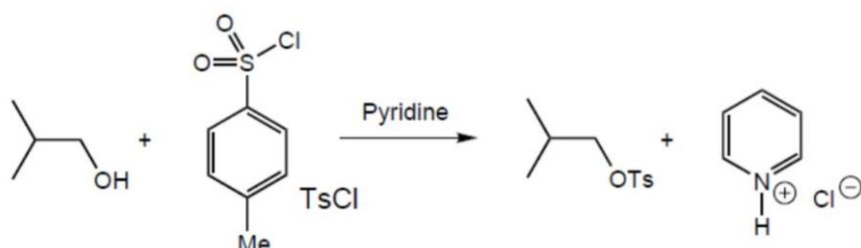
Parfois, on ne peut pas utiliser de milieu acide pour transformer l'alcool en bon groupement partant car la molécule peut porter d'autres groupements sensibles pouvant être détruits par l'acidité du milieu.

Ainsi, pour transformer l'alcool en bon groupement partant il est nécessaire d'utiliser : *L'activation électrophile*

Deux façons possibles :

⇒ Avec du chlorure de tosyle TsCl → *tosylation* :

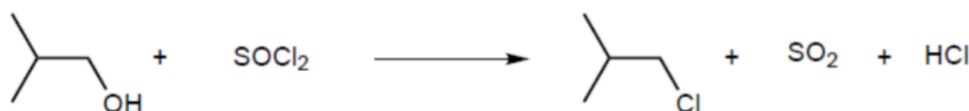
TsCl + une base faible (pyridine) permet de créer un alcool nucléofuge.



TsCl va faire une SN sur l'alcool. Cette réaction est réalisée en présence d'une base faible (pyridine) pour capter les H⁺ et neutraliser l'acidité. L'alcool transformé par tosylation est un excellent nucléofuge

⇒ Avec du chlorure de thionyle SOCl_2 :

Le but est tout simplement de remplacer l'alcool (mauvais nucléofuge) par un Chlore (très bon nucléofuge).

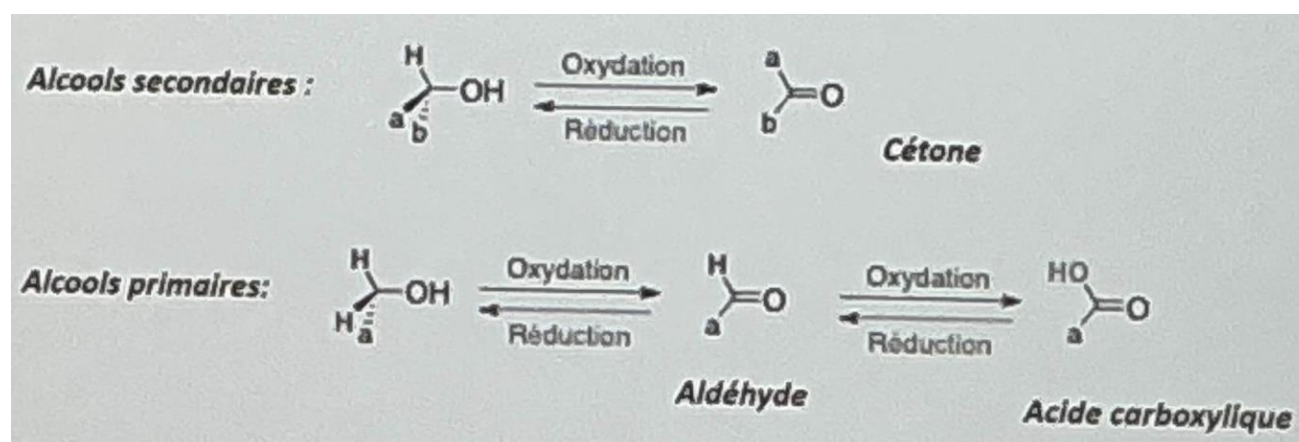


$\text{S}_\text{N}2$ de l'OH sur le SOCl_2 avec libération d'un Cl^- . Le Cl^- réalise ensuite une attaque nucléophile sur le groupement créé, formant un dérivé halogéné + SO_2 + H^+

6) Oxydation (++) : vous connaissez déjà mais je remets au cas où

Les réactions d'oxydations se définissent en chimie orga comme une réaction aboutissant à l'augmentation du nombre de liaisons entre un carbone et un atome plus électronégatif. L'inverse est une réduction. En fonction de la classe de l'alcool, différentes formations ont lieu :

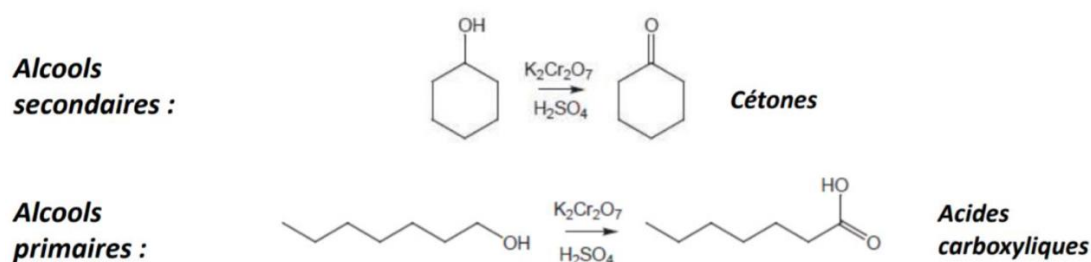
- Alcool **primaire** : Il peut être oxydé deux fois de suite. Une fois en aldéhyde, puis une deuxième fois en acide carboxylique.
- Alcool **secondaire** : formation d'une cétone, la réaction est réversible.
- Alcool **tertiaire** : Jamais d'oxydation sur les carbones tertiaires (sinon un carboné a 5 liaisons serait formé).



⇒ Avec Oxydants forts

Comme oxydant fort on a du $K_2Cr_2O_7$ (bichromate de potassium) ou du $KMnO_4$ (permanganate de potassium).

- Alcools secondaires : Formation de cétone
- Alcools primaires : Oxydation maximum, formation d'acide carboxylique. L'oxydant étant trop fort, on ne peut pas s'arrêter à l'aldéhyde.

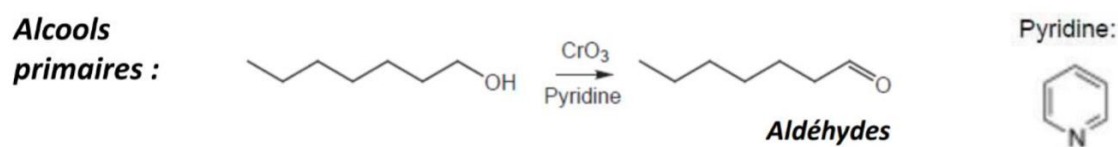


⇒ Avec Oxydants doux

Comme oxydant doux on a le CrO_3 en présence de pyridine

Un oxydant doux va donner une oxydation intermédiaire :

- Alcool secondaire → Formation de cétones
- Alcool primaires → Formation de l'aldéhyde.



Les oxydations servent au métabolisme de l'alcool grâce à une enzyme : L'ADH.

D'ailleurs les asiatiques ont souvent cette enzyme peu ou pas fonctionnelle et ils supportent donc moins bien l'alcool !

7) Les amines

Intro

Les amines sont *très présentes dans la nature*, elles sont des dérivés d'ammoniac NH_3 auxquels on a substitué des groupements alkyles $-\text{R}$. Elles sont primaires ($\text{R}-\text{N}-\text{H}_2$), secondaires ($\text{R}-\text{NH}-\text{R}'$) ou tertiaires ($\text{N}-\text{R}_3$).

On distingue les amines aliphatiques (chaîne) des amines aromatiques (cycle). L'azote est plus électronégatif que le carbone C, la liaison C-N est ainsi *polarisée* donnant de nombreuses propriétés à l'amine.

L'azote de l'amine est hybridé sp^3 et possède une géométrie pyramidale avec le DNL au sommet. Les amines ne sont jamais chirales, *sauf* quand elles sont comprises dans un cycle.

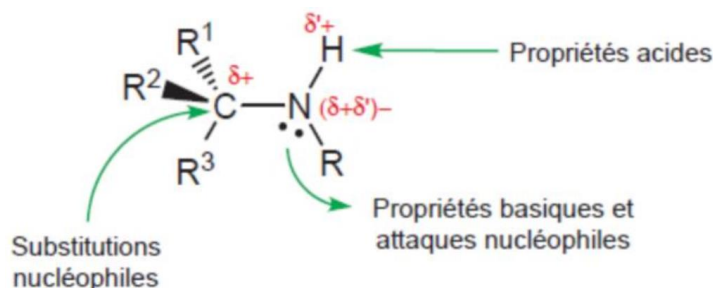
En effet, elles sont capables de faire des interconversions rapides : le DNL bascule facilement d'un côté ou de l'autre, la configuration change *tout le temps*, le passage d'un conformère à l'autre se fait constamment (mais ceci est impossible dans un cycle).

Remarque : Les dérivés d'ammoniums (NH_4^+) peuvent être chiraux !

Réactivité *le prof n'a pas continué son cours donc vous n'aurez surement rien là-dessus*

Leur réactivité provient de leur :

- ⇒ Propriétés électrophiles sur le carbone
- ⇒ Propriétés acides (avec le H)
- ⇒ Propriétés basiques et nucléophiles dues à la présence d'un DNL sur l'azote



Je pensais plus à devoir faire des dédis mais le prof a pensé à moi donc c'est parti !

- ⇒ Dédi à ma copine Anna (je ne sais pas si elle verra ça), mais c'est mon exemple, elle rayonne et je suis très fière de la voir s'épanouir dans sa p1, hâte de te voir l'année prochaine à mes côtés. Tu es la meilleure, j'ai toujours cru en toi. Je suis super contente que tu m'aies écoutée
- ⇒ Dédi à Lou, la p1 la plus talentueuse, cette année aussi elle est pour toi ! Tu as pleins de bisous de ma maman ;)
- ⇒ Dédi à Charlotte qui m'envoie des messages toutes les heures mais c'est okay parce qu'elle va tout réussir <3 ne lâche pas
- ⇒ Dédi aux p1 qui m'envoient des messages pour les aider, je le fais avec plaisir !
- ⇒ Dédi à Mathys qui va dead son année aussi ! J'ai jamais vu quelqu'un qui méritait autant de réussir (je veux te voir aussi l'année prochaine dans ma filière)
- ⇒ Dédi aux p1 qui finissent par apprécier et réussir la chimie, cette matière si détestée mais pourtant un atout quand on la comprend, avec une mention spéciale pour Taher ☺
- ⇒ Dédi à mes fillots et fillotes (officieux ou officielles), je suis toujours là si vous avez besoin
- ⇒ BIG DEDI à une p1 adorable, Tasnim, qui m'a fait parvenir le cours car je n'étais pas présente (la pharma ça rigole pas). Je te souhaite de réussir ☺
- ⇒ Dédi à mes copines qui sont devenues de vrais piliers en ce début d'année
- ⇒ Et pour finir, dédi à ceux qui se relèvent, qui évoluent en permanence, qui sont acharnés -> c'est vous qui allez réussir



Sur ce, petit clap de fin de la team chimie !

On vous fait de gros bisous et on vous envoie pleins de courage pour la fin ☺