

Les alcools

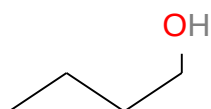
I Introduction

A. Classes d'alcools

Il existe plusieurs classes d'alcools, on fonction de l'emplacement du -OH :

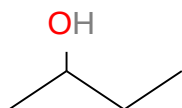
q Alcools primaires :

Ex :



q Alcools secondaire :

Ex :



q Alcools tertiaires :

Ex :



B. Propriétés physico-chimiques :

Plus la chaîne carbonée d'un alcool est courte, plus la température de fusion sera élevée et la température d'ébullition sera basse.

De plus, on remarque que la température d'ébullition d'un alcane est beaucoup plus basse que celle de l'alcool correspondant ; ceci s'explique par le fait que des liaisons hydrogènes stabilisent les molécules d'alcool sous forme liquide.

En spectroscopie infrarouge, le spectre d'absorption de la liaison -OH est une bande large entre 3500 et 3200 cm^{-1} .

C. Propriétés acido-basiques :

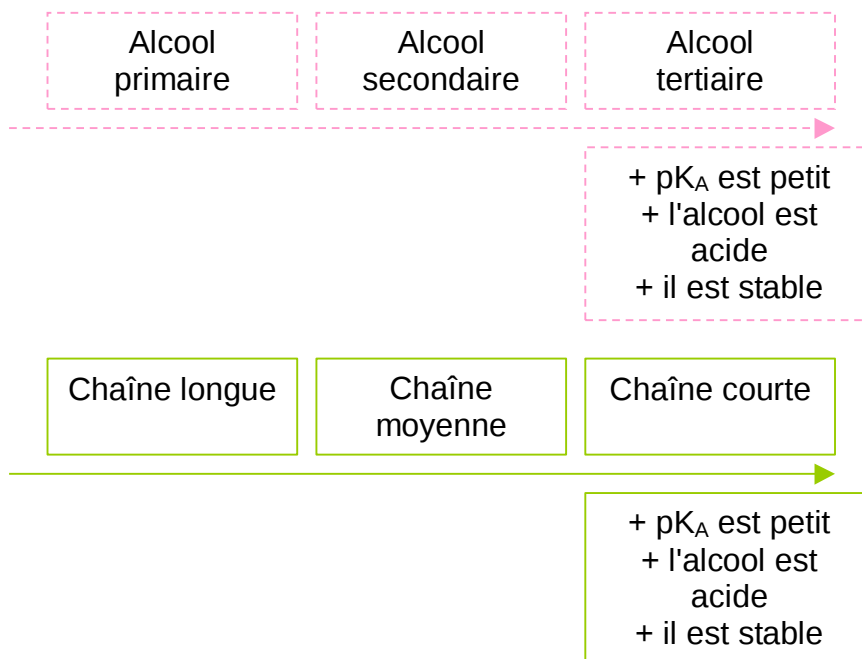
Les alcools sont des solvants courants. Ceci est en partie dû au fait que les alcools à 5 ou moins d'atomes de carbone sont parfaitement solubles dans l'eau. De plus, l'éthanol et le méthanol ionisent fortement les composés, c'est pourquoi on les utilise souvent pour des substitutions nucléophiles.

Les alcools sont aussi amphotères, c'est-à-dire qu'ils peuvent être acides et basiques à la fois.

1) Acidité

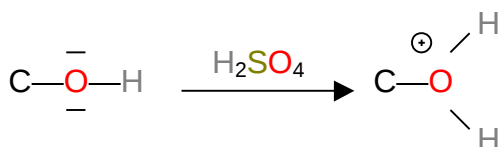
Les alcools sont des acides faibles mais de pK_A très élevé (entre 16 et 20 !!!). Leurs alcoolates sont donc assez facile à obtenir, simplement par solvatation (formation de liaisons hydrogènes avec le solvant stabilisant la forme solvatée).

1 Relations entre structure et acidité :



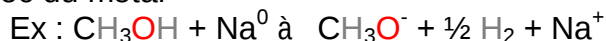
2) Basicité

L'atome d'oxygène peut être protonné par un acide fort.



3) Obtention des alcoolates

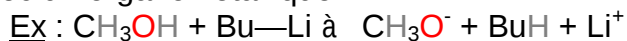
q Avec du métal



q Avec un hydrure



q Avec un organométallique

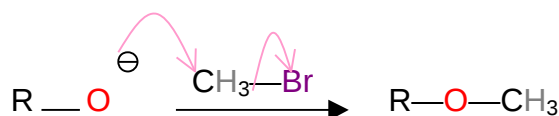


II Propriétés nucléophiles de l'oxygène

A. Synthèse de Williamson des éthers

C'est en mélangeant un alcoolate avec un dérivé halogéné que l'on obtient un éther par S_N2.

Ex :



Les alcoolates étant basiques et nucléophiles, il peut y avoir compétition avec

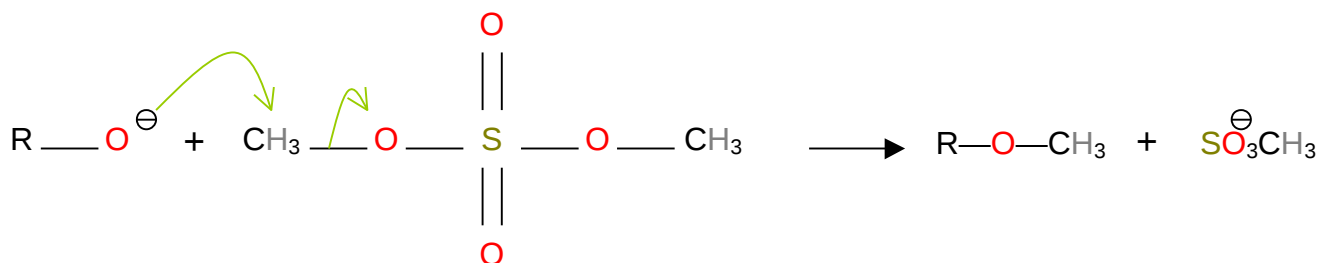
E₂.

Ex :



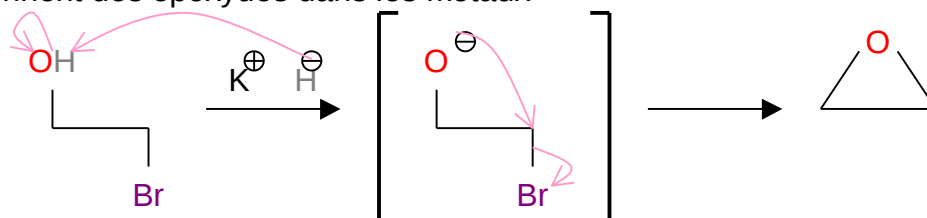
L'encombrement de -OH favorise une E₂ (elle est quasi-exclusive pour les alcools tertiaires). Si l'halogéné a un seul carbone, seule une S_N2 est possible.

Remarque : Cette réaction fonctionne aussi dans le sulfate de diméthyle.



h Les halohydrines ($-\text{OH}$ et $-\text{Br}$ sont sur des carbones voisins en position anti) qui donnent des époxydes dans les métaux

Ex :



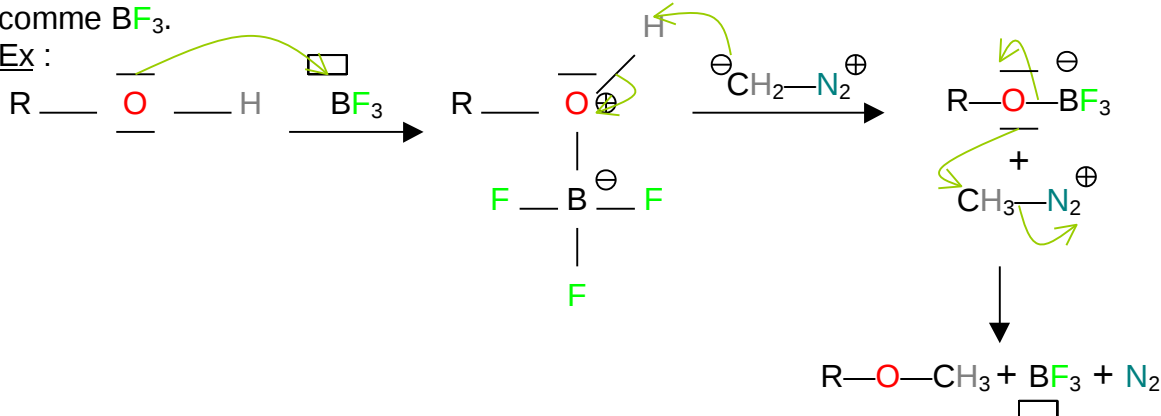
B. Méthylation par le diazométhane



Diazométhane
à On remarque que cette molécule est un carbanion, elle est donc très réactive.

Si l'alcool est suffisamment acide (tel que les phénols), il réagira spontanément avec le diazométhane. Autrement, il faut ajouter une base de Lewis comme BF_3 .

Ex :



C. Halogénéation

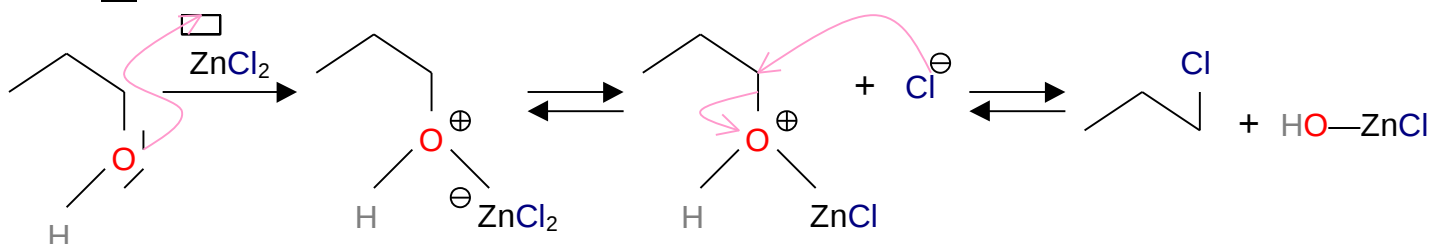
1) Par les hydracides halogénés

En ajoutant un hydracide halogéné à un alcool dans un solvant protique tel que l'eau, une substitution nucléophile aura lieu. Or, OH^- étant un très mauvais groupe partant, tandis que H_2O en est un excellent, des vitesses et des conditions de réactions seront différentes en fonction de la substitution nucléophile :

- q **Primaire** : SN_2 très difficile, besoin de chaleur et d'un bon nucléophile
- q **Secondaire** : concurrence SN_2 et SN_1 avec SN_1 favorisée
- q **Tertiaire** : SN_1 réagit très bien à température ambiante, surtout avec un catalyseur comme ZnCl_2

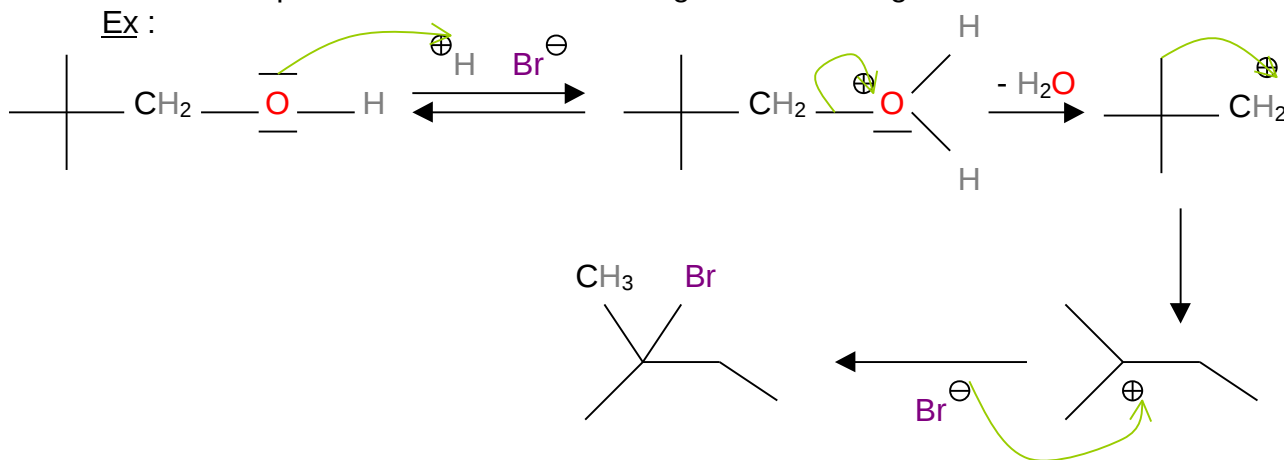
Cela permet de réaliser un test de Lucas, qui consiste à mélanger avec un alcool, un hydracide et du chlorure de zinc. Si l'alcool réagit tout de suite, c'est un alcool tertiaire, lentement il est secondaire et enfin, pas du tout il est primaire.

Ex :



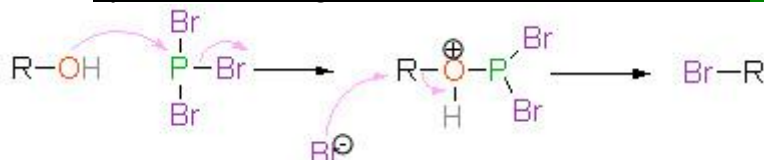
Remarque : la molécule essaiera de se réarranger si possible pour former un carbocation plus stable. C'est le réarrangement de Wagner.

Ex :



Remarque 2 : Ce sont de très mauvaises méthodes de fabrication d'halogénés à cause des réarrangements ou des difficultés de réaction que l'on peut rencontrer.

2) Par les halogénures d'acides minéraux : PCl_3 , PCl_5 , PBr_3



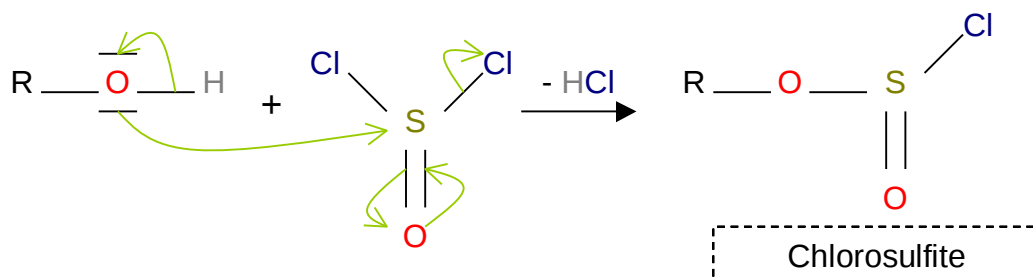
Remarques : C'est une excellente méthode pour halogéner des alcools.

Les alcools ne sont jamais en contact direct avec H-X , ce qui évite toute réaction parasite entre l'alcool et l'hydracide

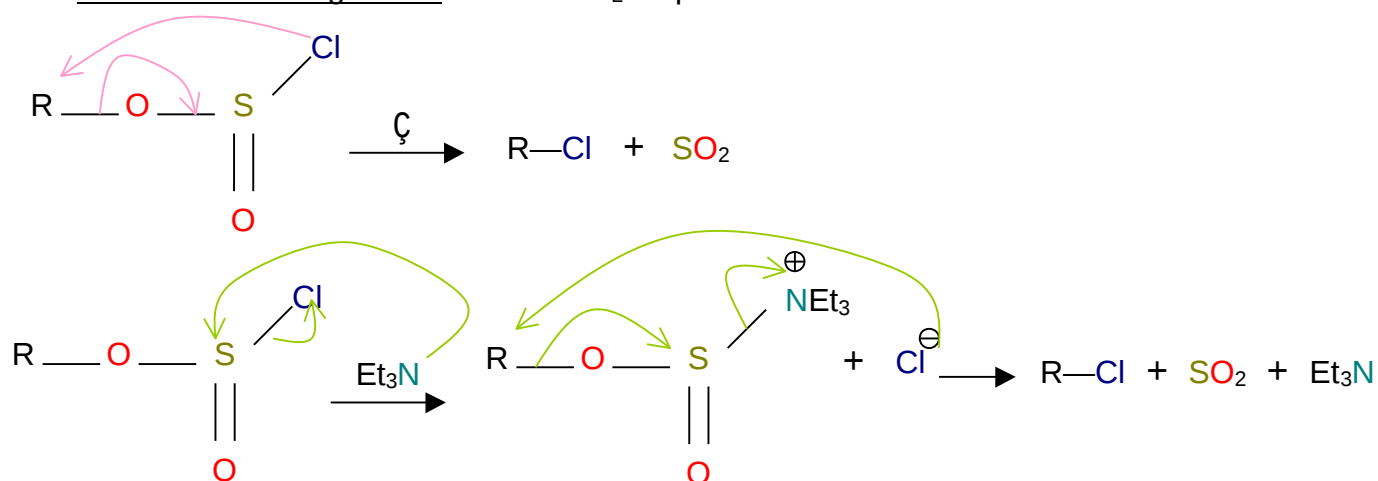
Si l'alcool est chiral, sa configuration finale sera inversée

3) Par le chlorure de thionyle SOCl_2

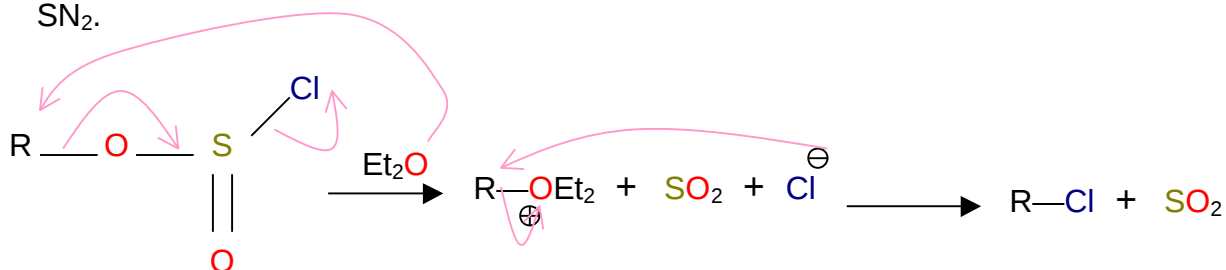
Le réaction commence toujours par la formation de chlorosulfite.



Ensuite, en absence de solvant (avec chaleur) ou en présence d'amine, il y a inversion de configuration car une S_N2 se produit.

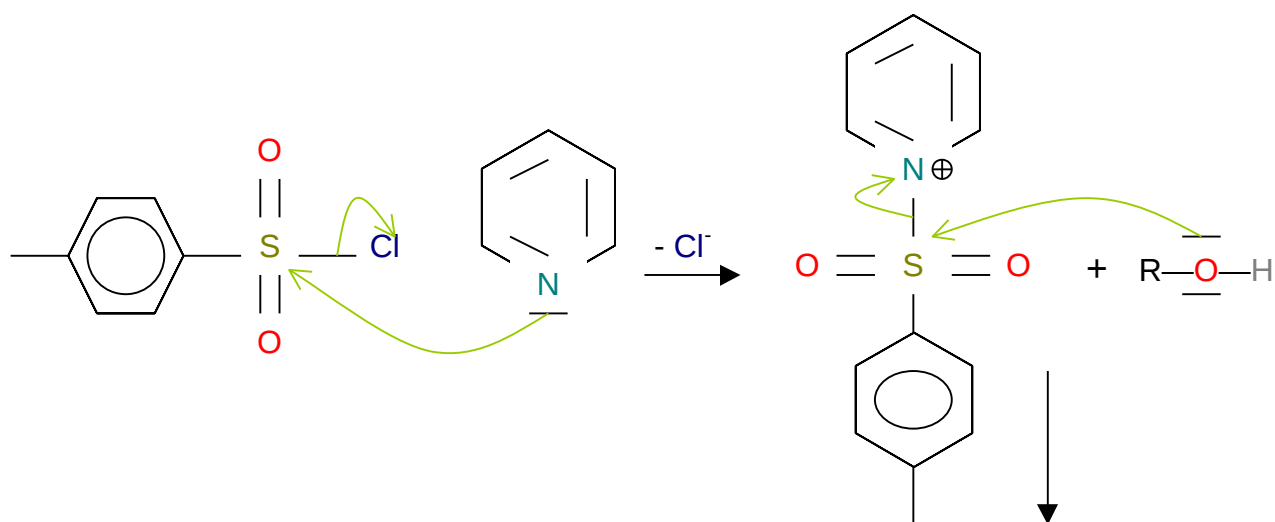
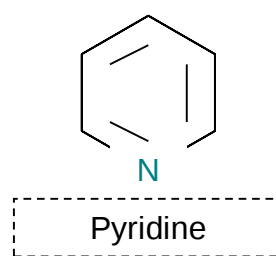
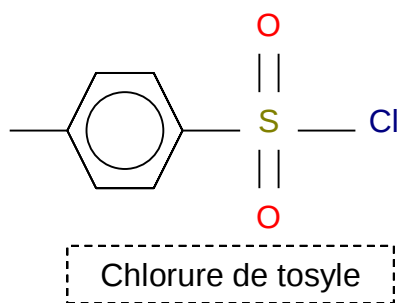


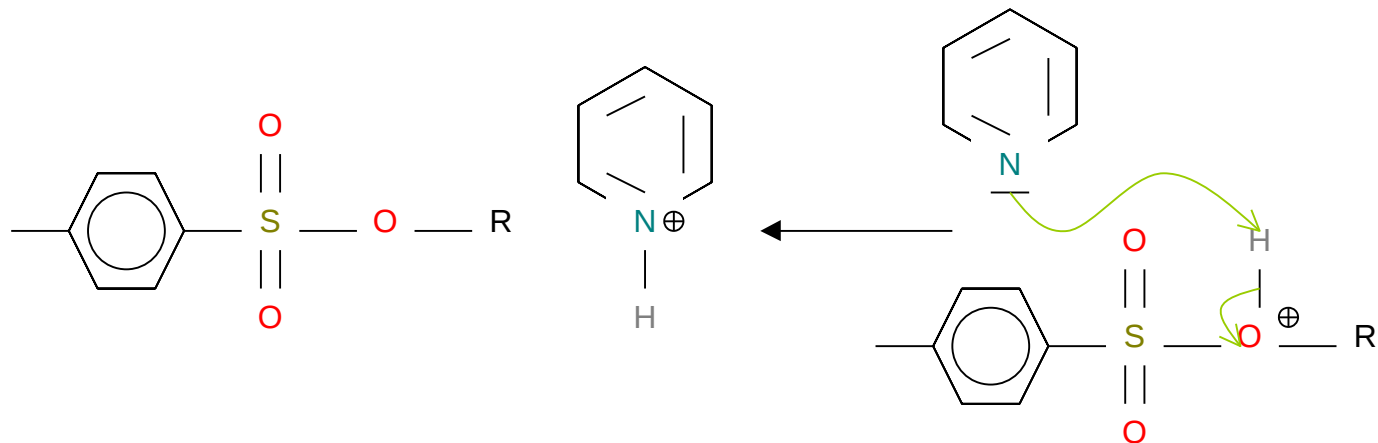
Dans l'éther, la configuration sera conservée, car le chlorosulfite subira deux S_N2 .



D. Sulfonylation

Celle-ci se fait avec le chlorure de tosyile et la pyridine.



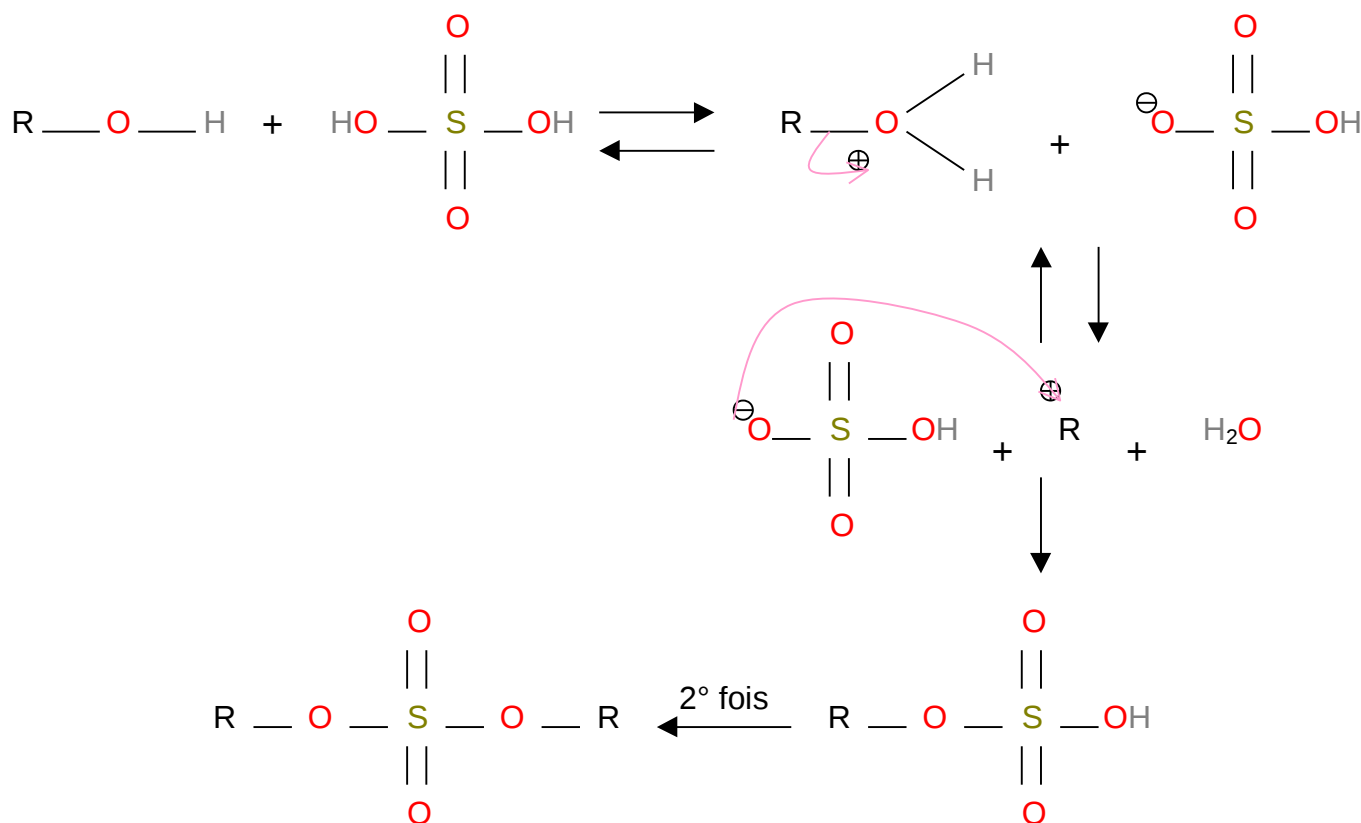


Remarque : $\text{Ts}-\text{O}^-$ est un excellent groupe partant. Ainsi on peut facilement créer un composé halogéné.

Ex : $\text{R}-\text{OH} + \text{Ts}-\text{Cl} \rightarrow \text{R}-\text{O}-\text{Ts} + \text{HCl}$
 $\text{R}-\text{O}-\text{Ts} + \text{I}^- \rightarrow \text{R}-\text{I}$

La réaction fonctionne aussi avec le mésylate ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$) et le triflate ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$).

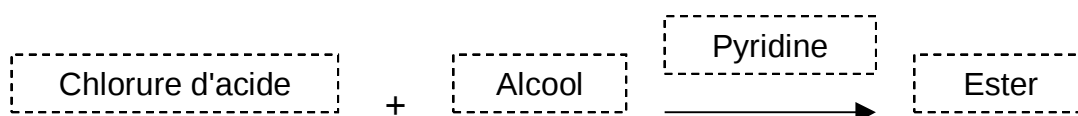
1 Synthèse de sulfonate d'alkyle :



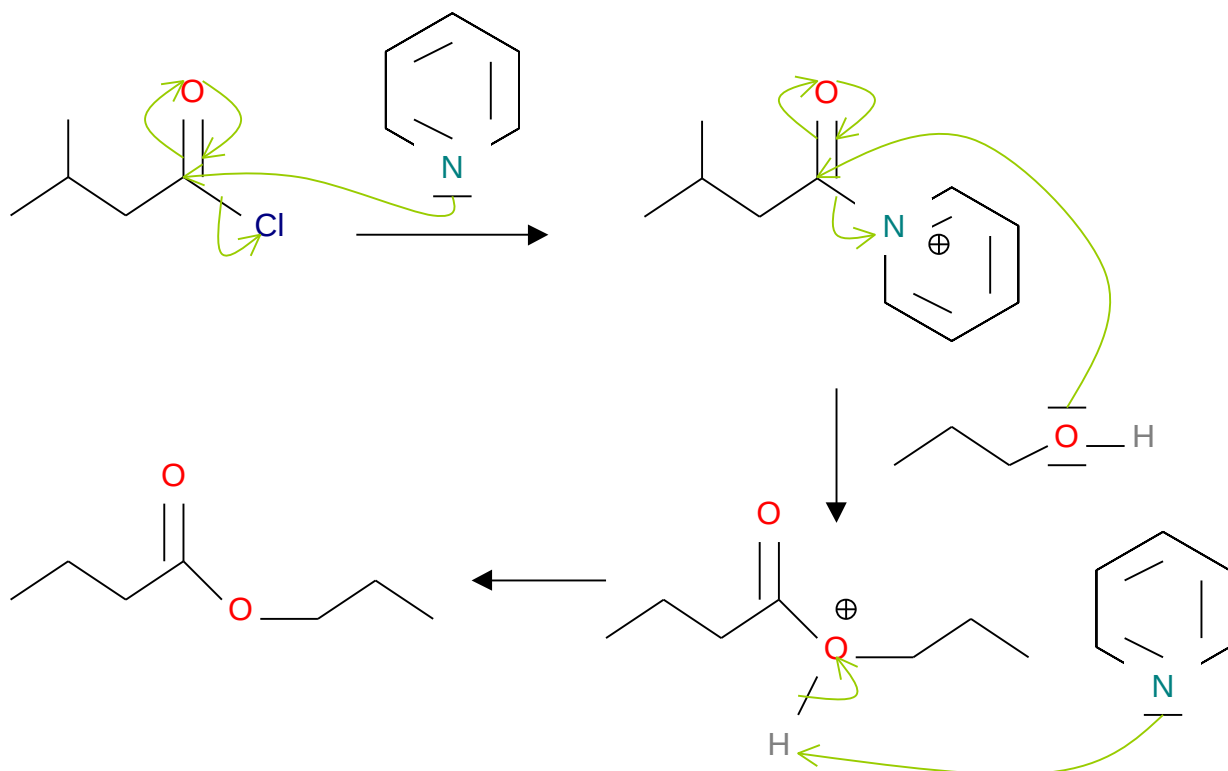
E. Estérification

1) Acylation à l'aide de chlorures d'acides ou d'anhydrides

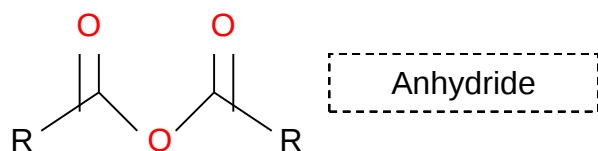
à C'est la meilleure méthode pour transformer un alcool en un ester



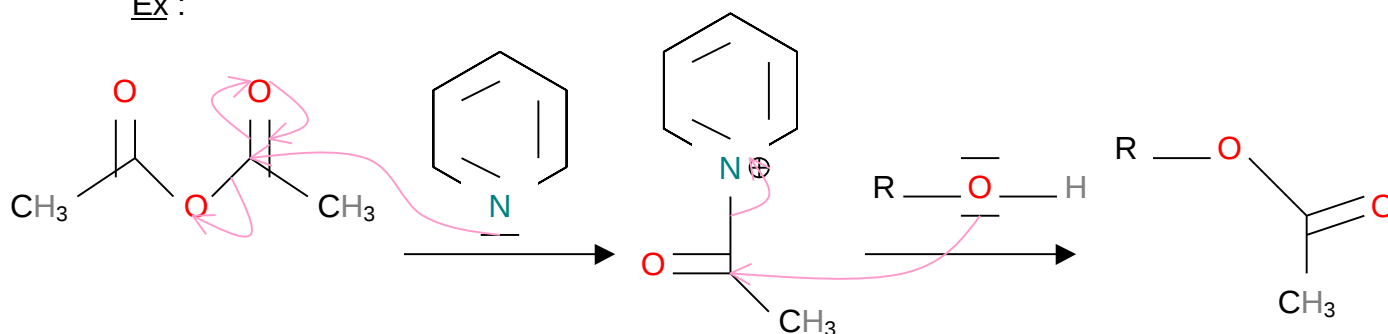
Ex :



C'est une réaction rapide et hypothermique.



Ex :

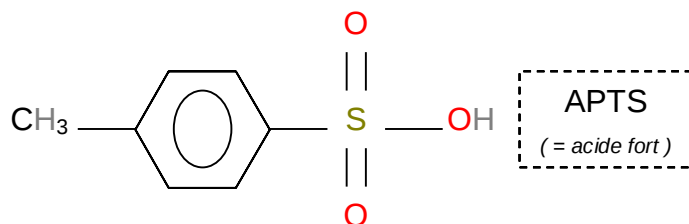


2) Acylation sur un acide carboxylique

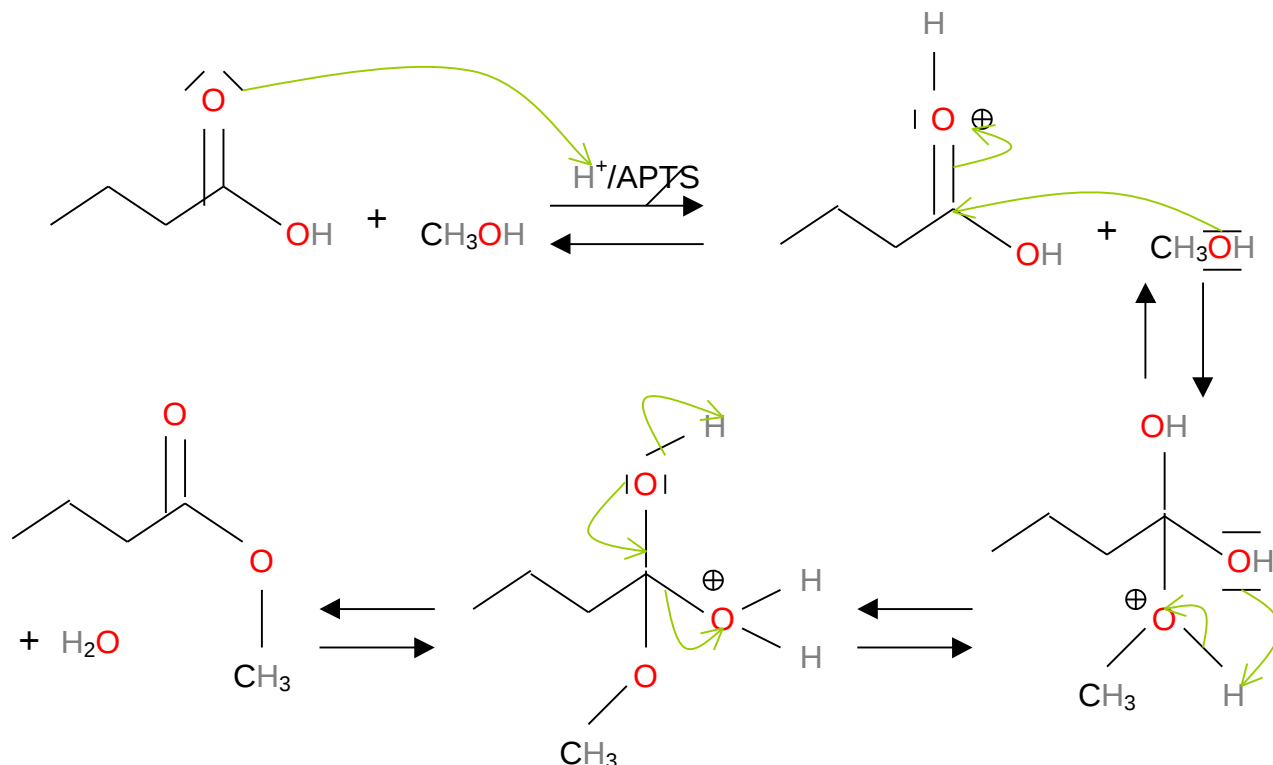
C'est l'estérification de Fischer.

Acide carboxylique + alcool à ester + eau

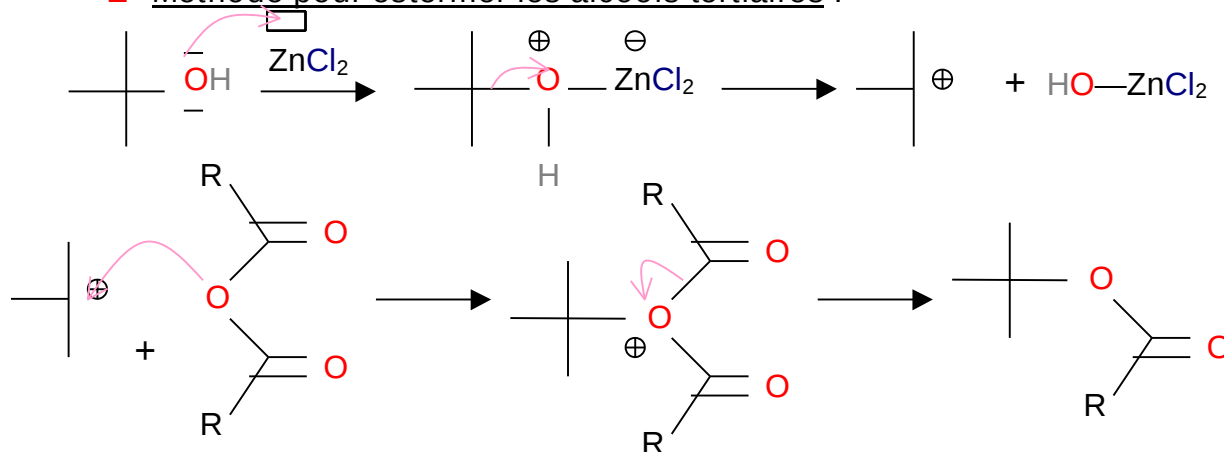
Cette réaction est thermodynamiquement limitée. Avec un alcool primaire, le rendement est inférieur à 66%, avec les autres il est encore plus faible. On peut augmenter la vitesse réaction grâce à un acide fort (très peu sinon l'alcool va se protonner et ne plus être nucléophile).



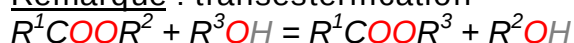
Ex :



1 Méthode pour estérifier les alcools tertiaires :



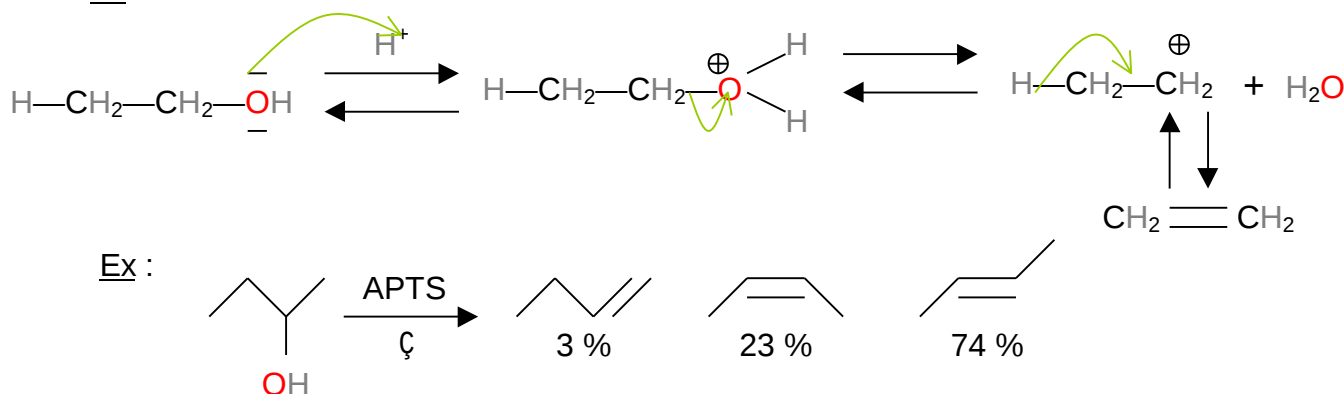
Remarque : transestérification



F. Déshydratation – transformation des alcools en alcènes

Il se produit une E₁ avec production d'eau. La réaction demande l'utilisation d'un acide fort tel que : H₂SO₄ (peut oxyder l'alcène !), H₃PO₄, APTS ...

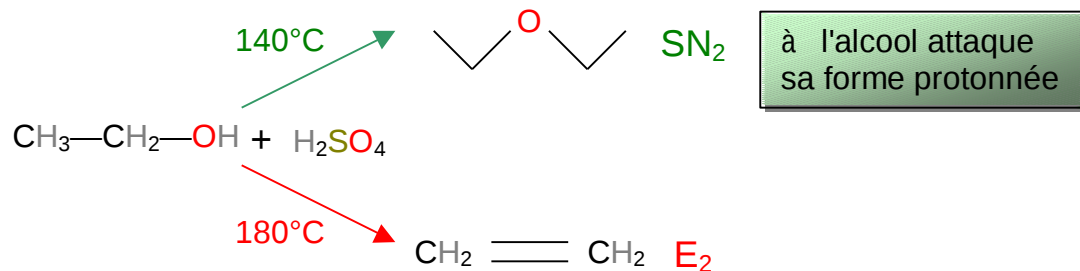
Ex :



1 Conditions d'élimination typiques :

Alcool	Réactif	Température
Primaire	H ₂ SO ₄ (98 %)	180°C
Secondaire	H ₂ SO ₄ (50 %)	140°C
Tertiaire	H ₂ SO ₄ (20 %)	80°C

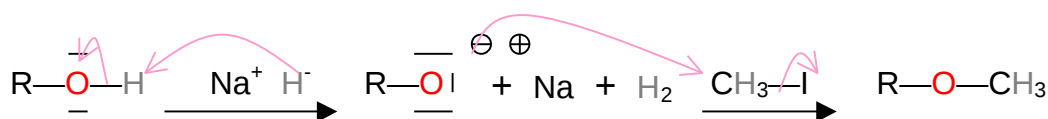
1 Compétition entre SN₂ et E₁ :



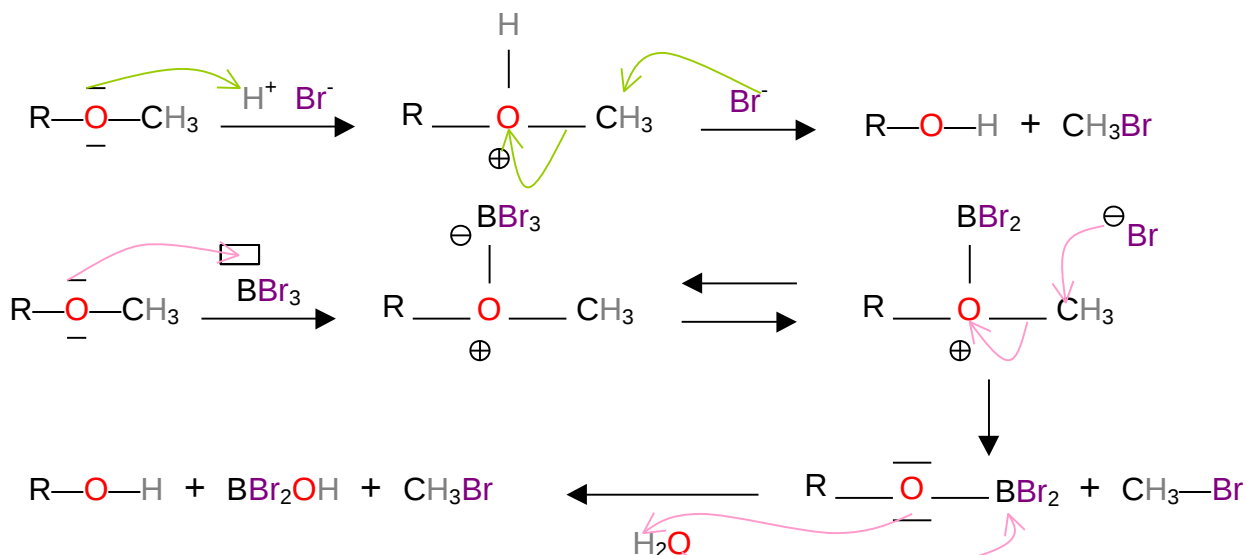
G. Groupes protecteurs des alcools

Un groupe protecteur est un groupement qui masque la réactivité d'un autre.

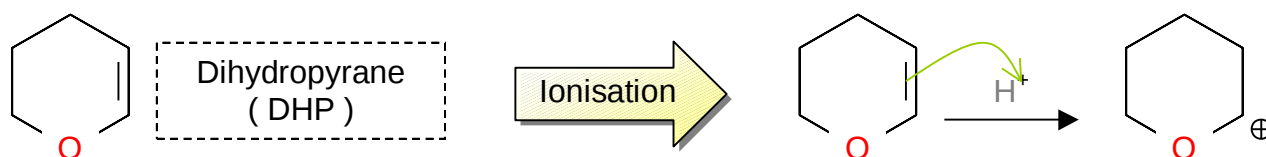
1) Ethers méthyliques



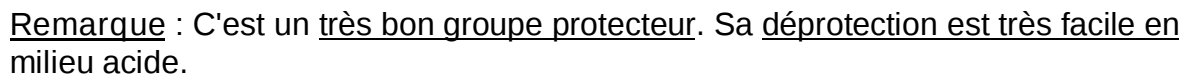
L'éther méthylique est difficile à déprotéger, on peut alors utiliser HBr ou BBr₃.



2) Ether de tetrahydropyranol (THP)



Ex :



à Les alcools tertiaires ne sont pas oxydables
Les oxydants les plus courants sont des dérivés de métaux de transition.

$$\text{CrO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{H}_2\text{CrO}_4 \quad \begin{array}{c} \text{HO} - \text{Cr} - \text{OH} \\ || \\ \text{O} \end{array}$$

Ex :

$$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}_2^+ + \text{HCrO}_4^-$$

$$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}_2^+ \rightleftharpoons \text{R}-\text{CH}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{R}-\text{CH}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}_2^+$$

$$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}_2^+ \rightleftharpoons \text{R}-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{H}^+$$

$$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CrO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CrO}_3\text{H} \rightleftharpoons \text{R}-\text{CHO} + \text{H}_2\text{CrO}_4$$

$$\text{R}-\text{CHO} + \text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{R}-\text{C}(\text{OH})=\text{O} + \text{H}_2\text{CrO}_4$$

$$\text{R}-\text{C}(\text{OH})=\text{O} + \text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{R}-\text{C}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{CrO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{R}-\text{C}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{CrO}_3\text{H} \rightleftharpoons \text{R}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{CrO}_4$$

Remarque : On a réussi à fabriquer des dérivés du Cr (+VI) qui stoppent la réaction à l'aldéhyde :

q PCC : pyridine + CrO_3Cl^-

q PDC : pyridine + $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

q Réactif de Sarret : CrO_3 + 2 pyridines

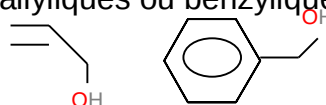
è Ces trois réactifs ne sont utilisables que dans des solvants organiques contrairement au réactif de Jones, d'où l'arrêt de la réaction.

B. KMnO_4

à Très rarement utilisé car très peu chimiosélectif

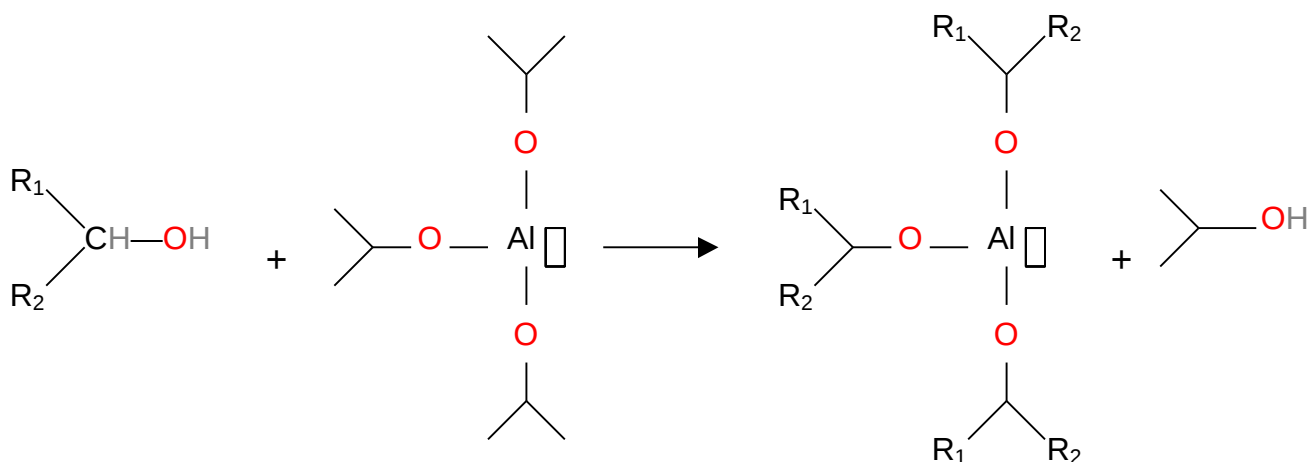
C. MnO_2

à Il oxyde les alcools allyliques ou benzyliques



D. Oxydation d'Oppenauer

à Préparation de l'isopropylate d'aluminium :



à Mise en contact avec une cétone :

