

UE Pharmacie - Chimie – Chimie Organique

Chapitre 4 : **Alcools**

Professeur Ahcène BOUMENDJEL

Année universitaire 2011/2012

Université Joseph Fourier de Grenoble - Tous droits réservés.

Alcools

1. Généralités

- 1.1. Structures
- 1.2. Classification
- 1.3. Propriétés physiques

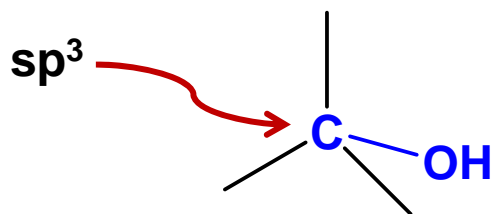
2. Réactivité

- 2.1. Acidité de l'hydrogène du groupement OH
- 2.2. Réactivité due à la nucléophilie et à la basicité de l'oxygène
 - 2.2.1. Réactivité due à la nucléophilie
 - 2.2.2. Réactivité due à la basicité
- 2.3. Oxydation des alcools primaires et secondaires

1. Généralités

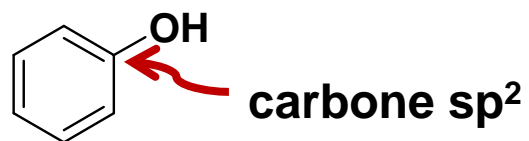
1.1. Structures

Les alcools comportent un groupement OH placé sur un carbone hybridé sp^3

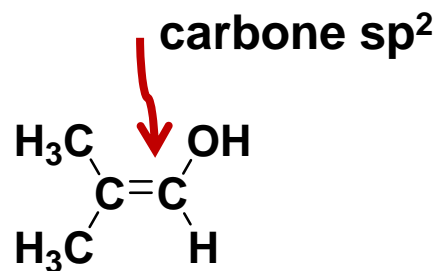


R-OH

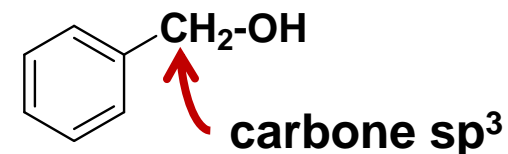
R = alkyl



hydroxybenzène
(phénol)



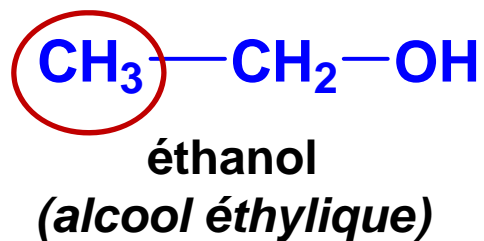
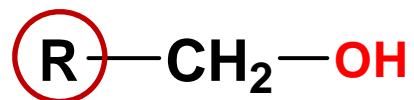
2-méthylprop-1-èn-1-ol
(énol)



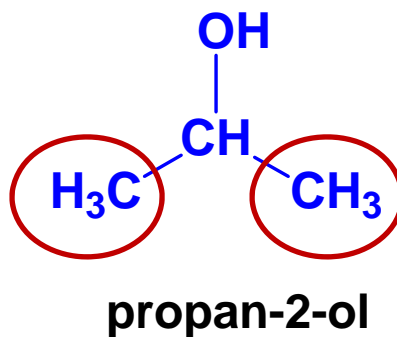
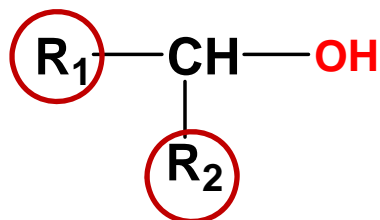
phénylméthanol
(alcool benzylique)

1.2. Classification des alcools

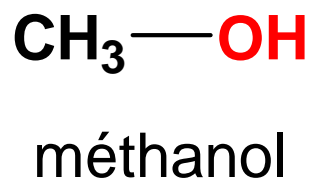
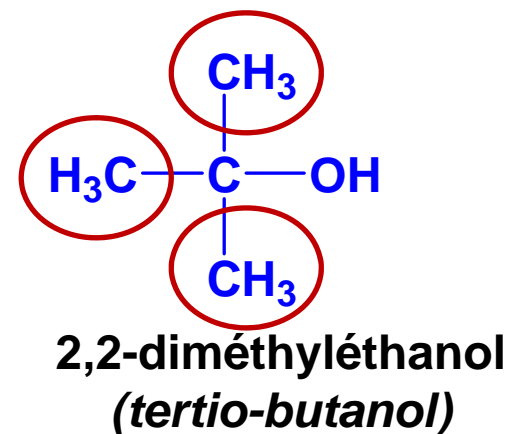
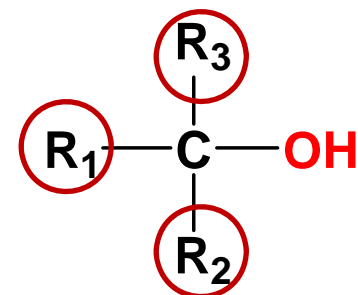
Alcools primaires



Alcools secondaires



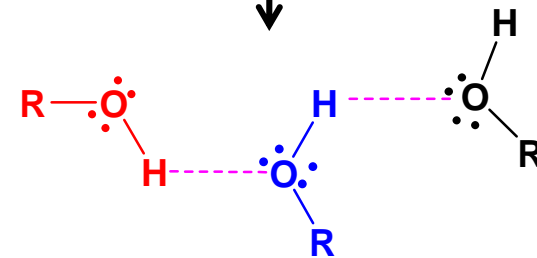
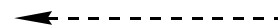
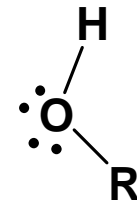
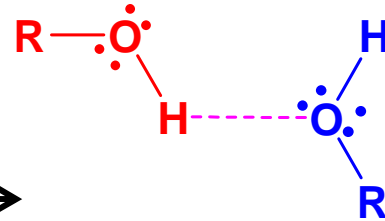
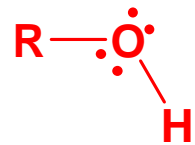
Alcools tertiaires



1.3. Propriétés physiques des alcools

- Ils sont associés par des liaisons hydrogène
- Les alcools sont à la fois donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène

• Points d'ébullition élevés



Éthanol

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$

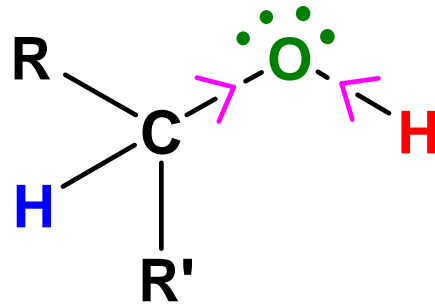
Température d'ébullition = 78 °C

Diméthyléther

$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$

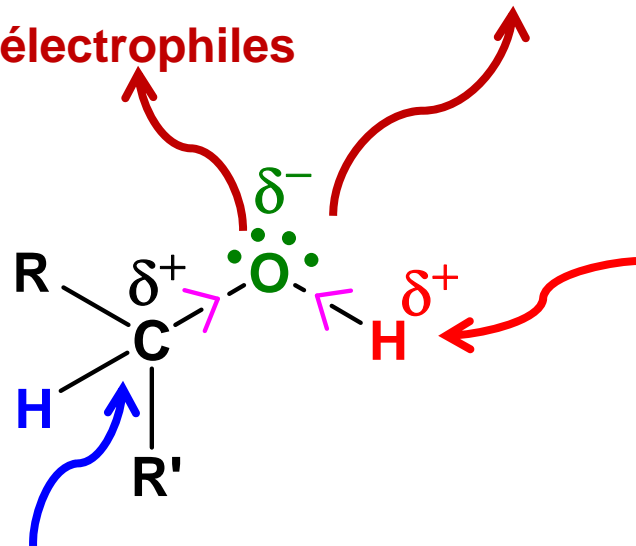
Température d'ébullition = 24 °C

2. Réactivité des alcools



Réactions avec les protons (réaction acide base)

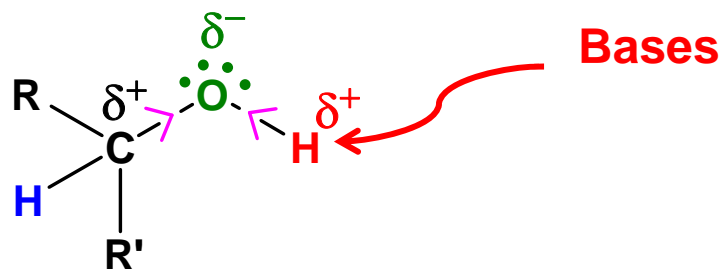
Réactions avec les électrophiles



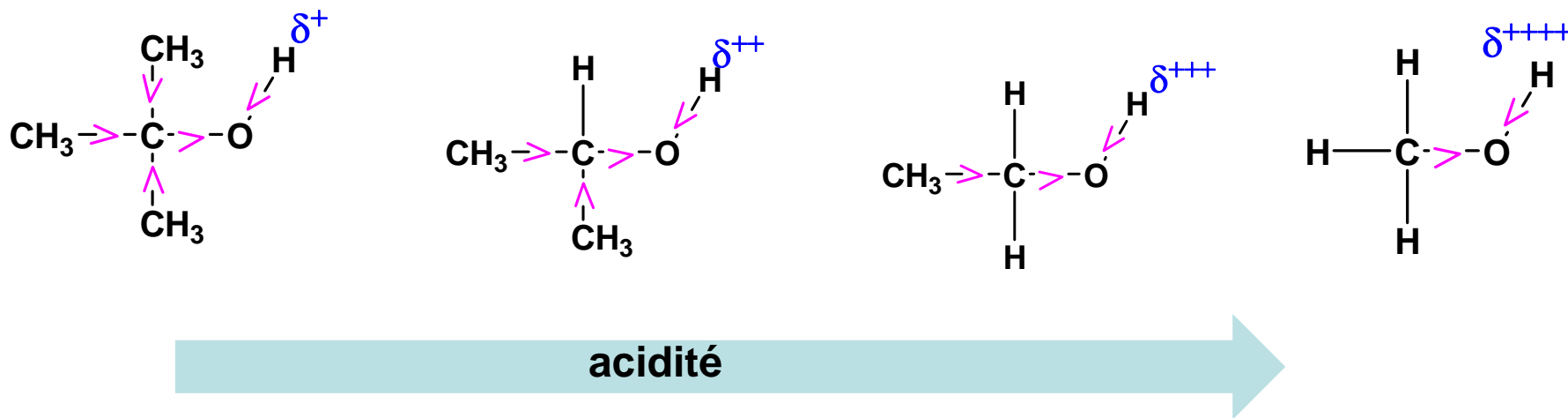
Bases
(réaction acide-base)

Oxydants
(réactions d'oxydation)

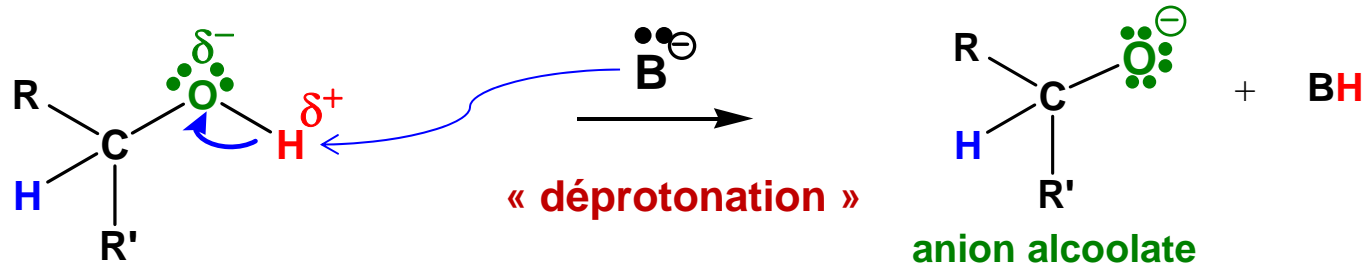
2.1. Réactivité due à l'acidité de l'hydrogène du groupement OH *réactivité vis-à-vis des bases et métaux alcalins*



pKa des alcools (ROH/RO⁻) = 15 - 19



Conséquence de l'acidité de l'hydrogène



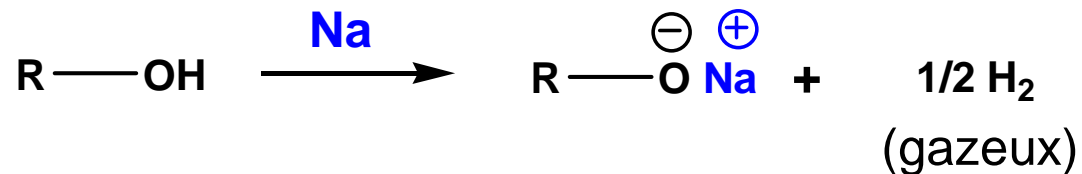
- Bases couramment utilisées pour former des alcoolates

NaH (hydrure de sodium : pK_a de l'acide conjugué = 35)

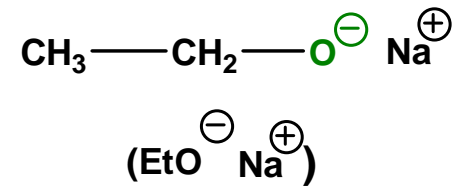
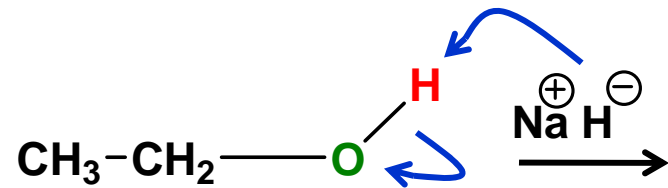
NaNH₂ (amidure de sodium : pK_a de l'acide conjugué = 38)

n-BuLi (butyllithium : pK_a de l'acide conjugué = 50)

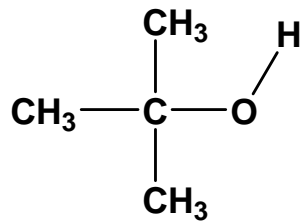
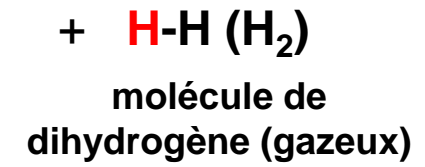
- Les alcoolates sont également formés par action directe de métaux alcalins
Lithium (**Li**), Sodium (**Na**) et Potassium (**K**)



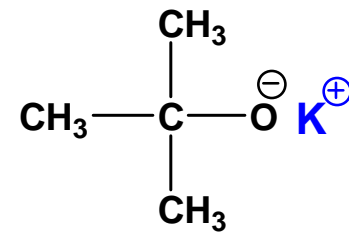
Exemples :



éthanolate de sodium



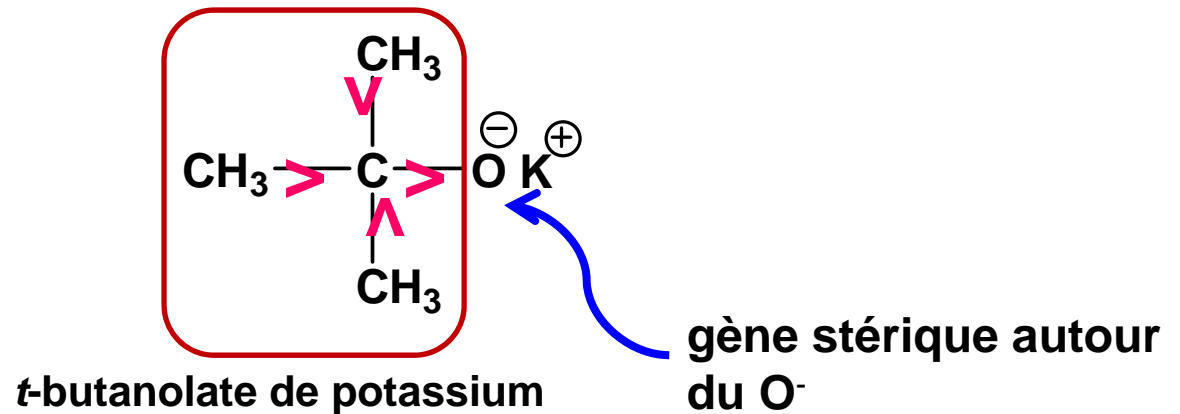
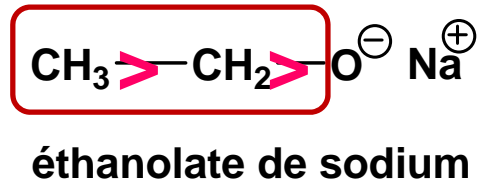
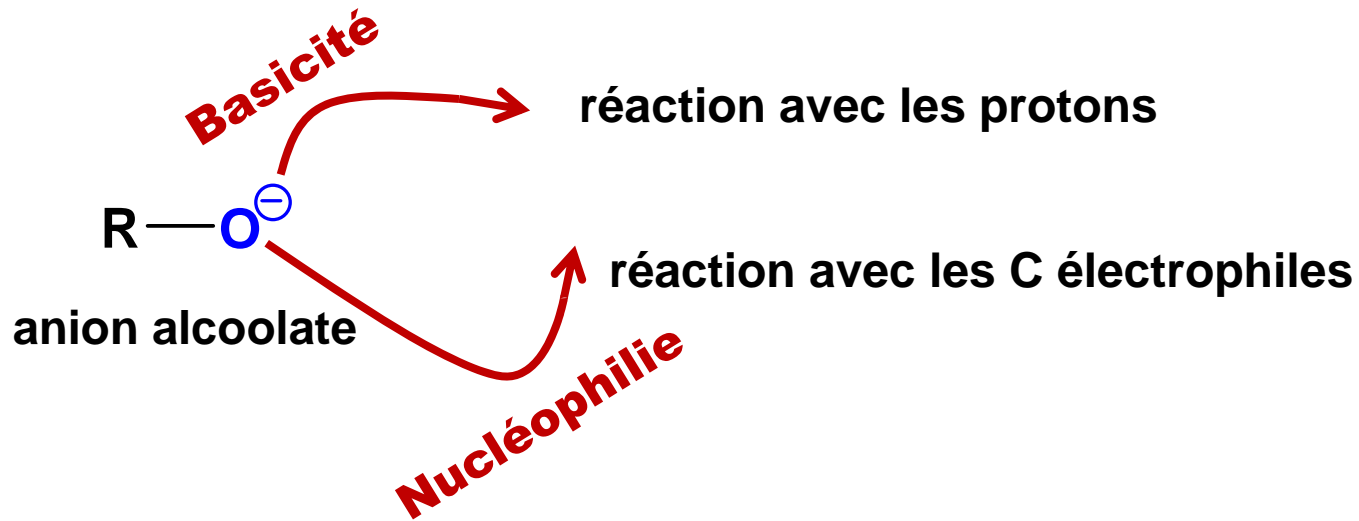
tert-butanol
(1,1-diméthyléthanol)
(*t*-BuOH)



tert-butolate de potassium
(1,1-diméthyléthanolate de potassium)
(*t*-BuOK)



Utilisation des alcoolates en chimie organique

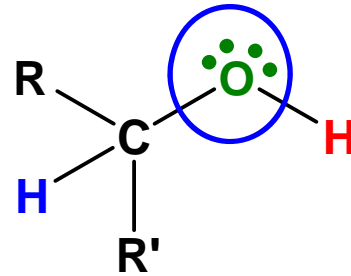


- caractère basique fort
- caractère nucléophile

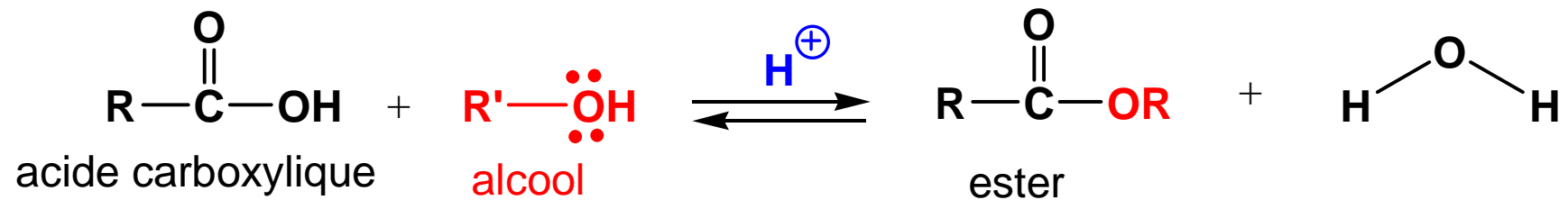
- caractère basique fort
- très peu nucléophile

2.2. Réactivité due à la nucléophilie et à la basicité de l'oxygène

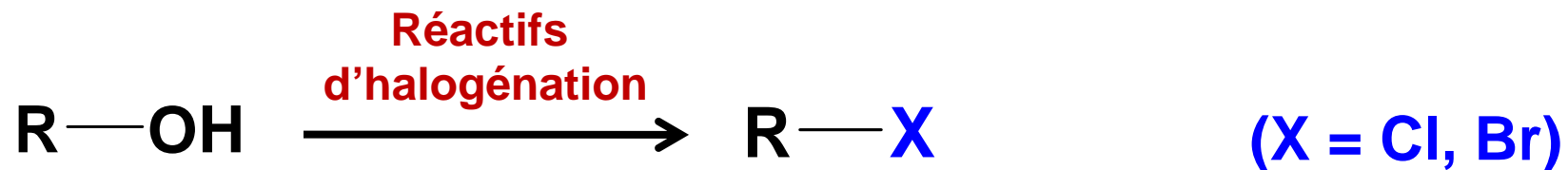
2.2.1. Réactivité due à la nucléophilie



① La nucléophilie est mise en jeu dans les réactions d'estérification



② Transformation des alcools en halogénures d'alkyle



Réactifs de chloration :

SOCl₂ (chlorure de thionyle)

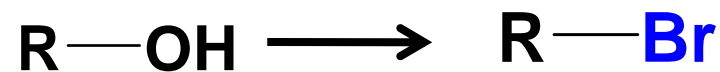
PCl₃ (trichlorure de phosphore)

PCl₅ (pentachlorure de phosphore)

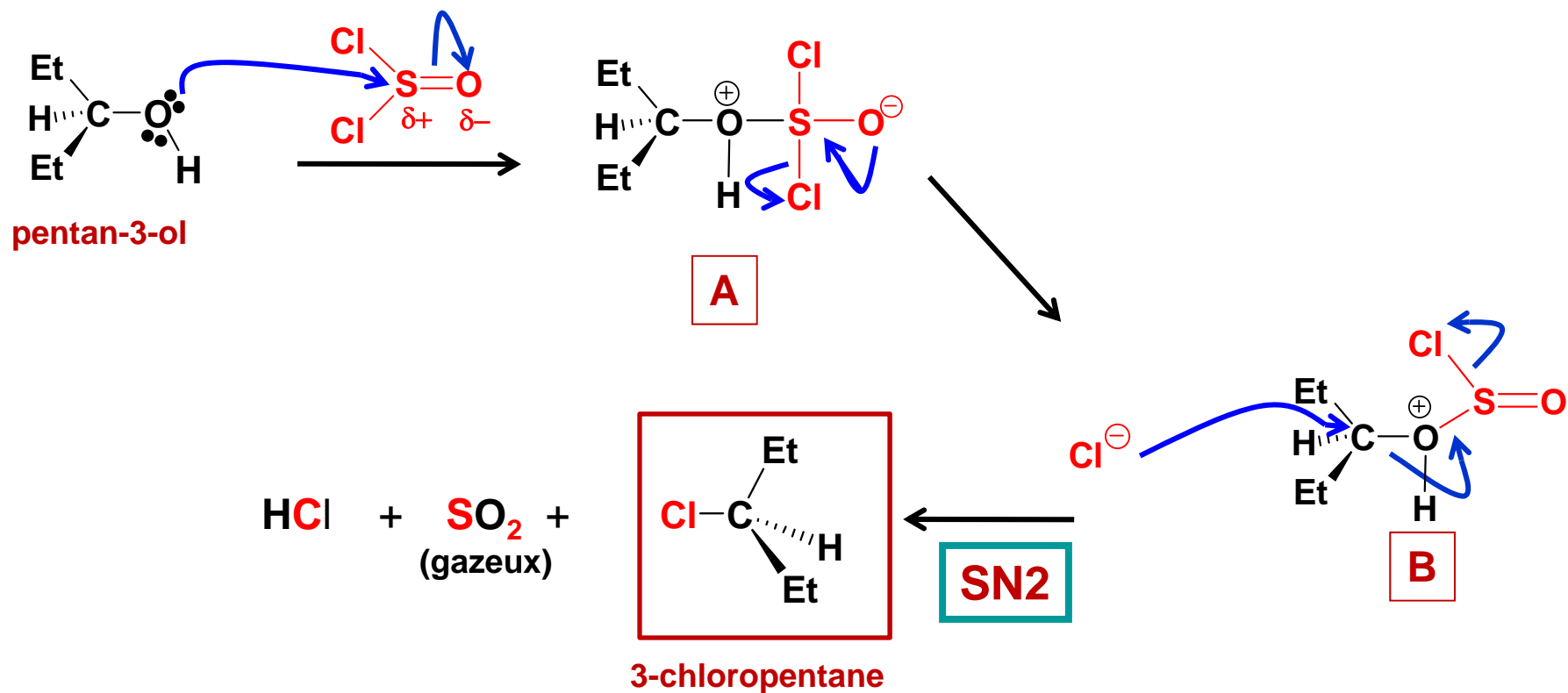
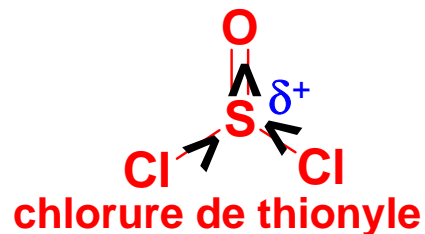
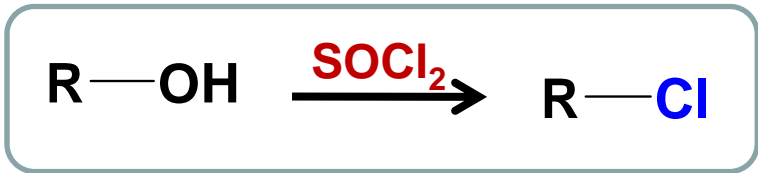
Réactifs de bromation :

PBr₃ (tribromure de phosphore)

PBr₅ (pentabromure de phosphore)



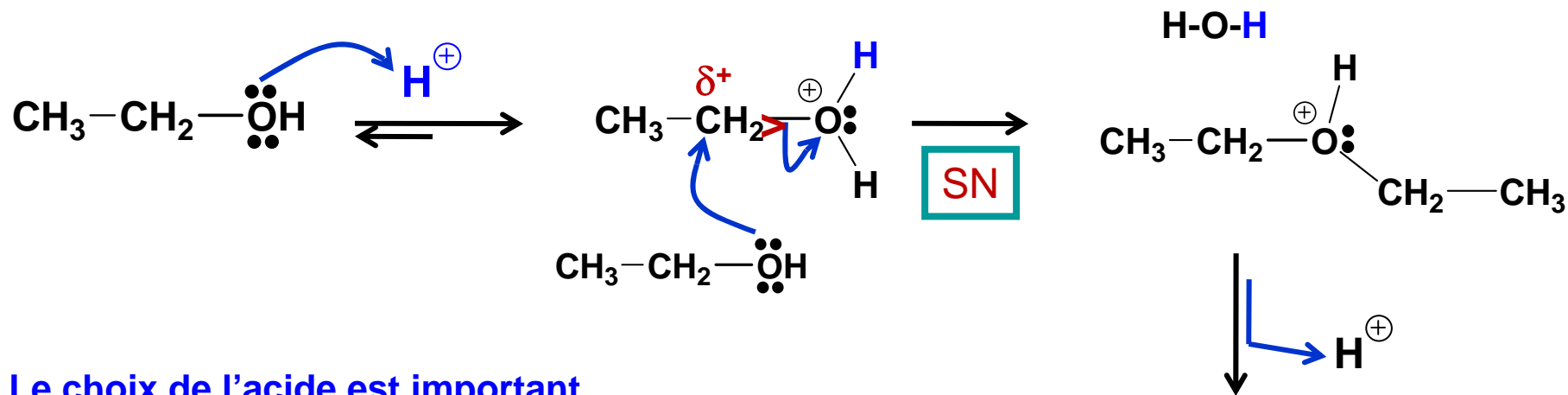
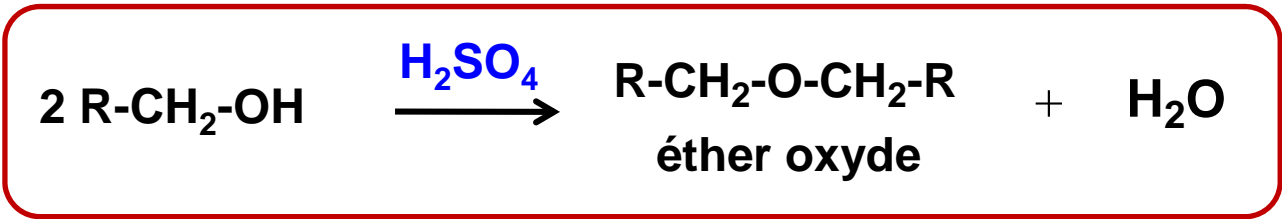
Mécanisme de la réaction de chloration par SOCl_2



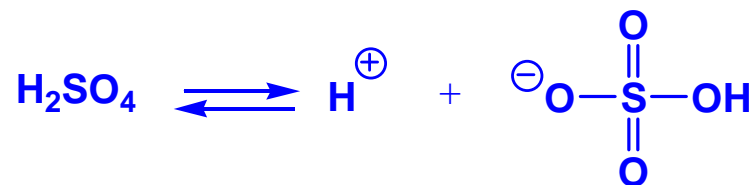
2.2. Réactivité due à la nucléophilie et à la basicité de l'oxygène

2.2.2. Réactivité due à la basicité

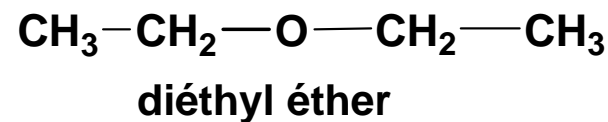
① Déshydratation de deux molécules d'alcool (souvent primaires) en éther oxyde



Le choix de l'acide est important



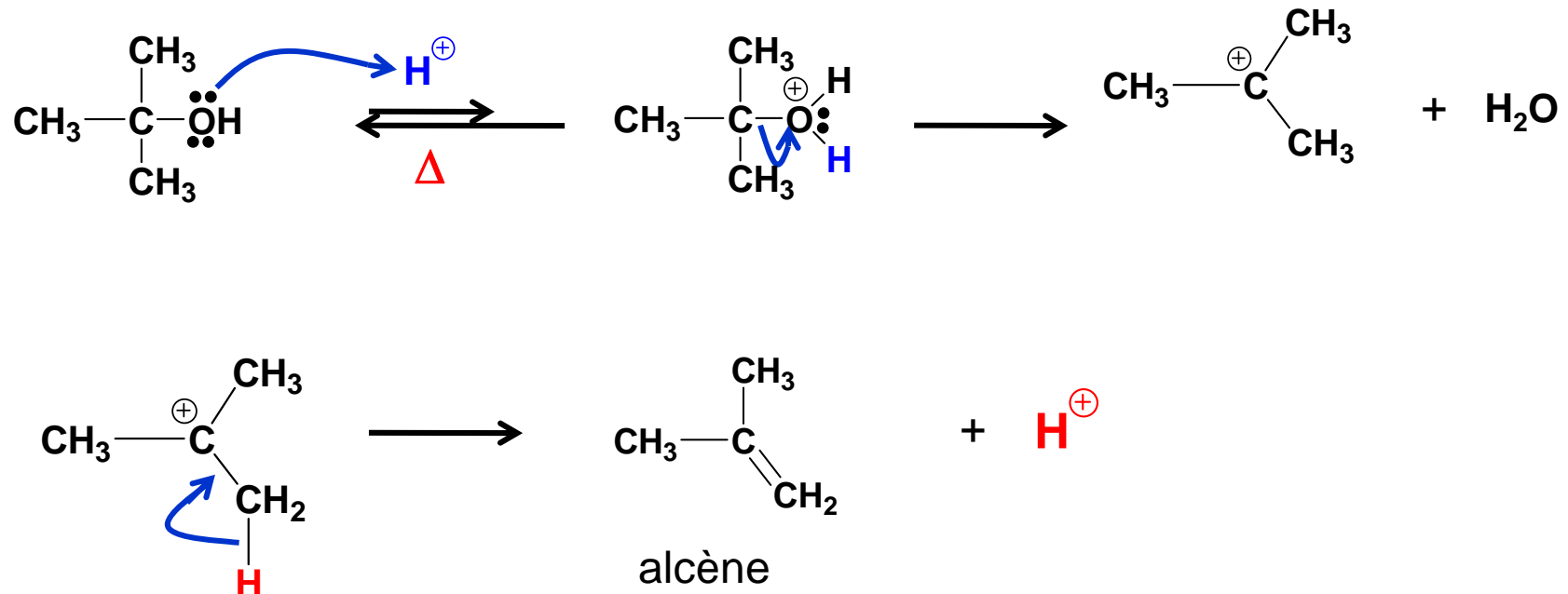
Base conjuguée
très stabilisée (pas nucléophile)



② Déshydratation des alcools en alcènes

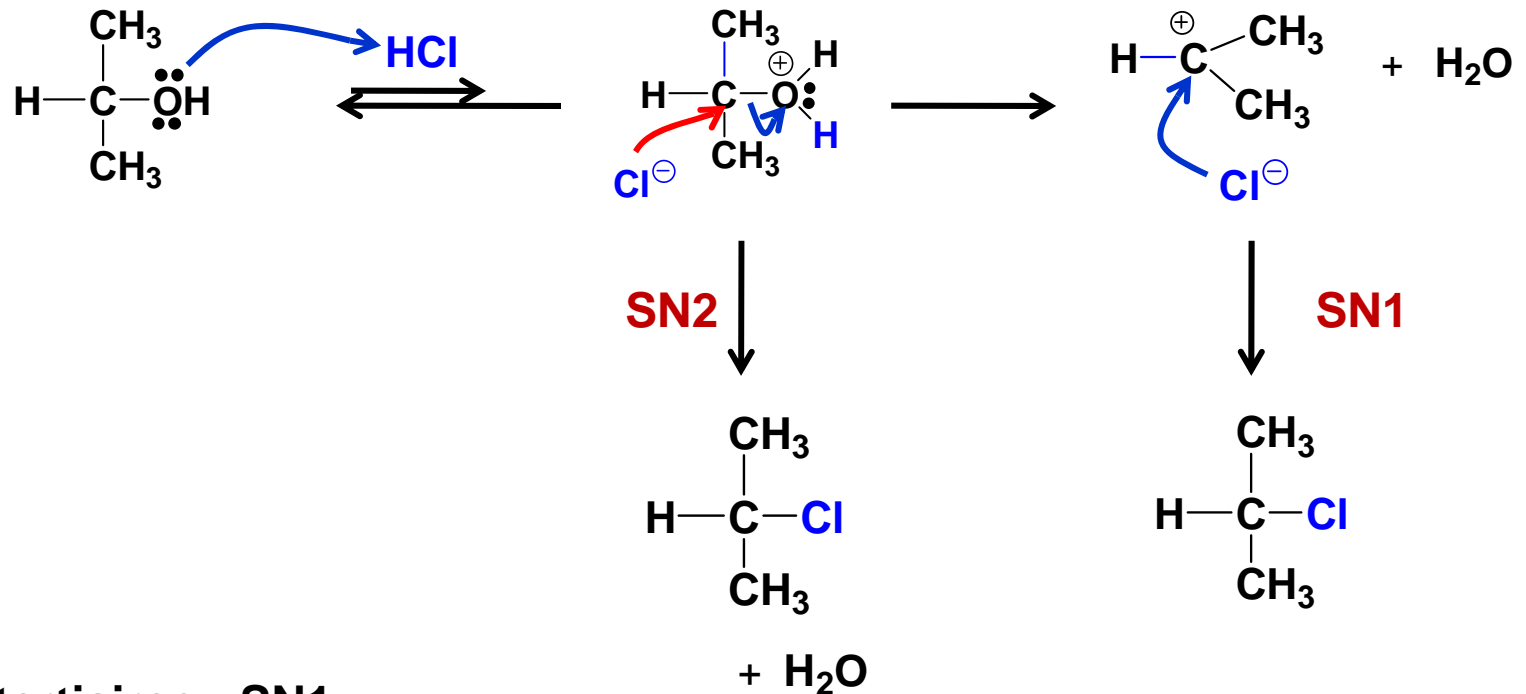
Les alcools (surtout tertiaires) **chauffés** en milieu acide peuvent conduire aux alcènes *via* une **réaction d'élimination E1** (déshydratation)

Mécanisme E1 : deux étapes



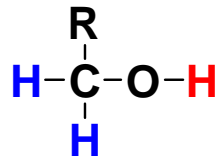
- L'acide employé est l'acide sulfurique
- Réaction régiosélective (élimination selon Saytzeff)
- Réaction non stéréospécifique (passage par un C^+)

③ Réactions des alcools avec les acides halogénés **HX**

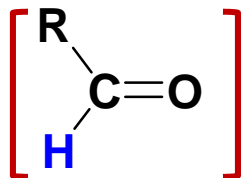
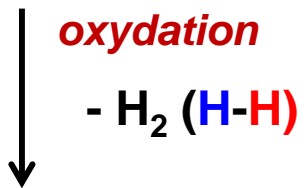


- Alcools tertiaires : SN1
- Alcools secondaires : SN1 + SN2
- Alcools primaires : SN2

2.3. Oxydation des alcools primaires et secondaires

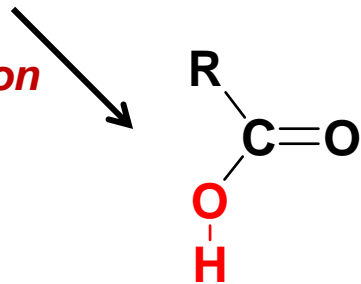


Alcool I^{aire}

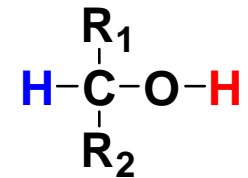


Aldéhyde

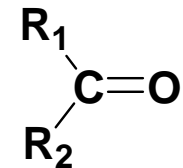
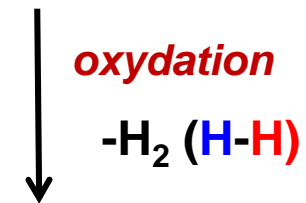
oxydation



Acide carboxylique



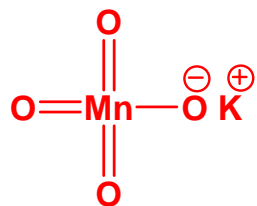
Alcool II^{aire}



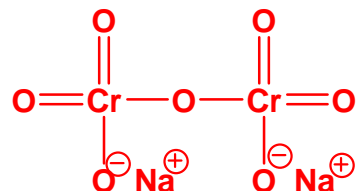
Cétone

2.3. Oxydation des alcools primaires et secondaires

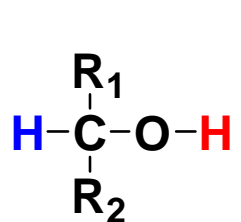
Oxydation par le permanganate de potassium et le bichromate de sodium



permanganate de potassium



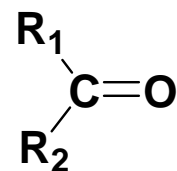
bichromate de sodium



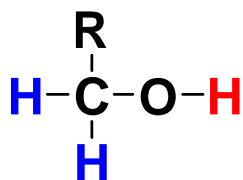
Alcool II^{aire}



ou



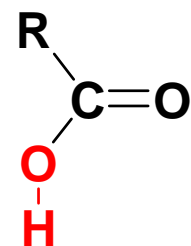
Cétone



Alcool I^{aire}



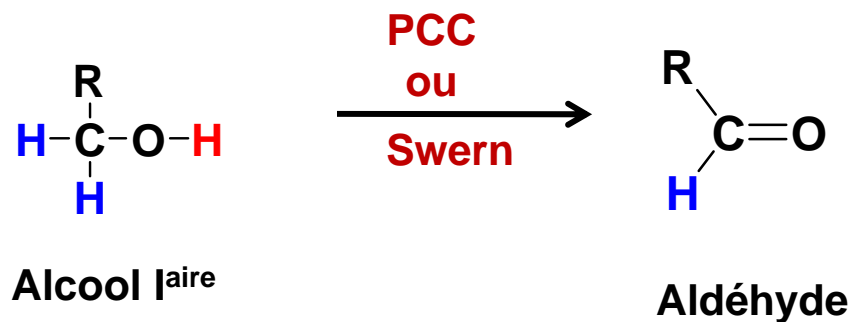
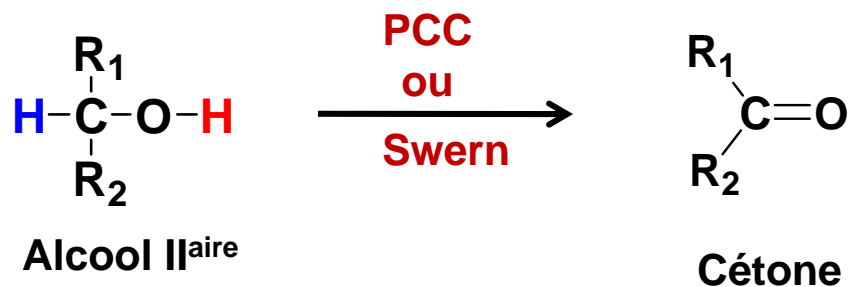
ou



Acide carboxylique

2.3. Oxydation des alcools primaires et secondaires

Oxydation par le chlorochromate de pyridinium et le réactif de Swern



Mentions légales

L'ensemble de cette œuvre relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle, littéraire et artistique ou toute autre loi applicable.

Tous les droits de reproduction, adaptation, transformation, transcription ou traduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Cette œuvre est interdite à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1 et ses affiliés.

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.