

UE Pharmacie - Chimie – Chimie Organique

Chapitre 4 : **Alcools**

Professeur Ahcène BOUMENDJEL

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

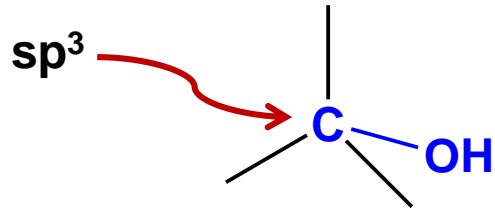
2.2.2. Réactivité due à la basicité

2.3. Oxydation des alcools primaires et secondaires

1. Généralités

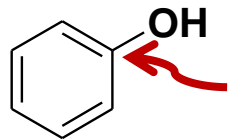
1.1. Structures

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



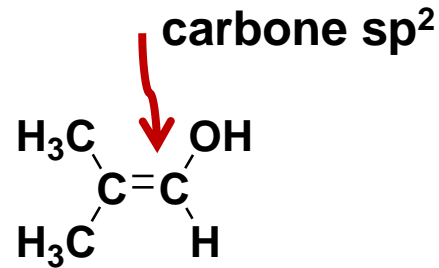
R-OH

R = alkyl



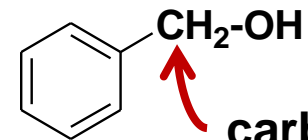
carbone sp^2

hydroxybenzène
(phénol)



carbone sp^2

2-méthylprop-1-èn-1-ol
(énol)

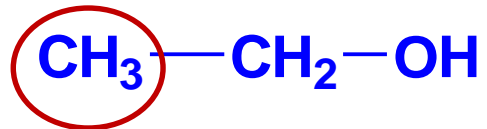
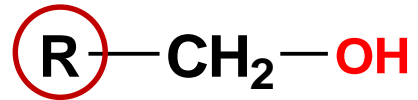


carbone sp^3

phénylméthanol
(alcool benzylique)

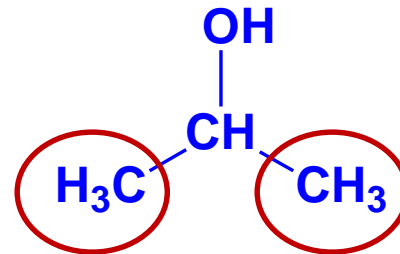
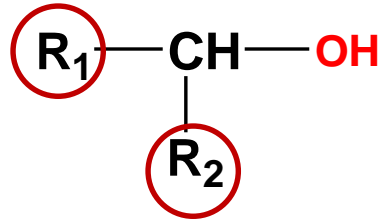
1.2. Classification des alcools

Alcools primaires



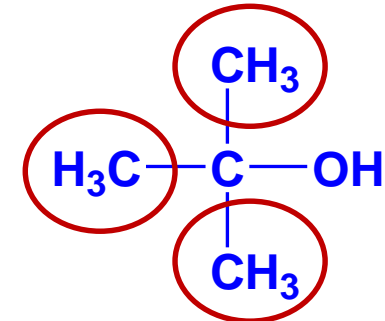
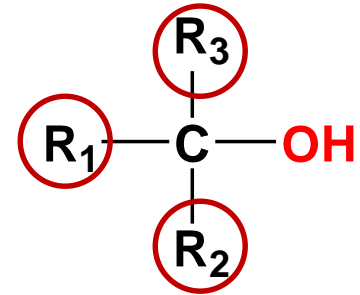
éthanol
(alcool éthylique)

Alcools secondaires

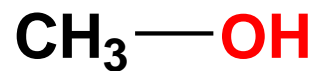


propan-2-ol

Alcools tertiaires



2,2-diméthyléthanol
(tertio-butanol)

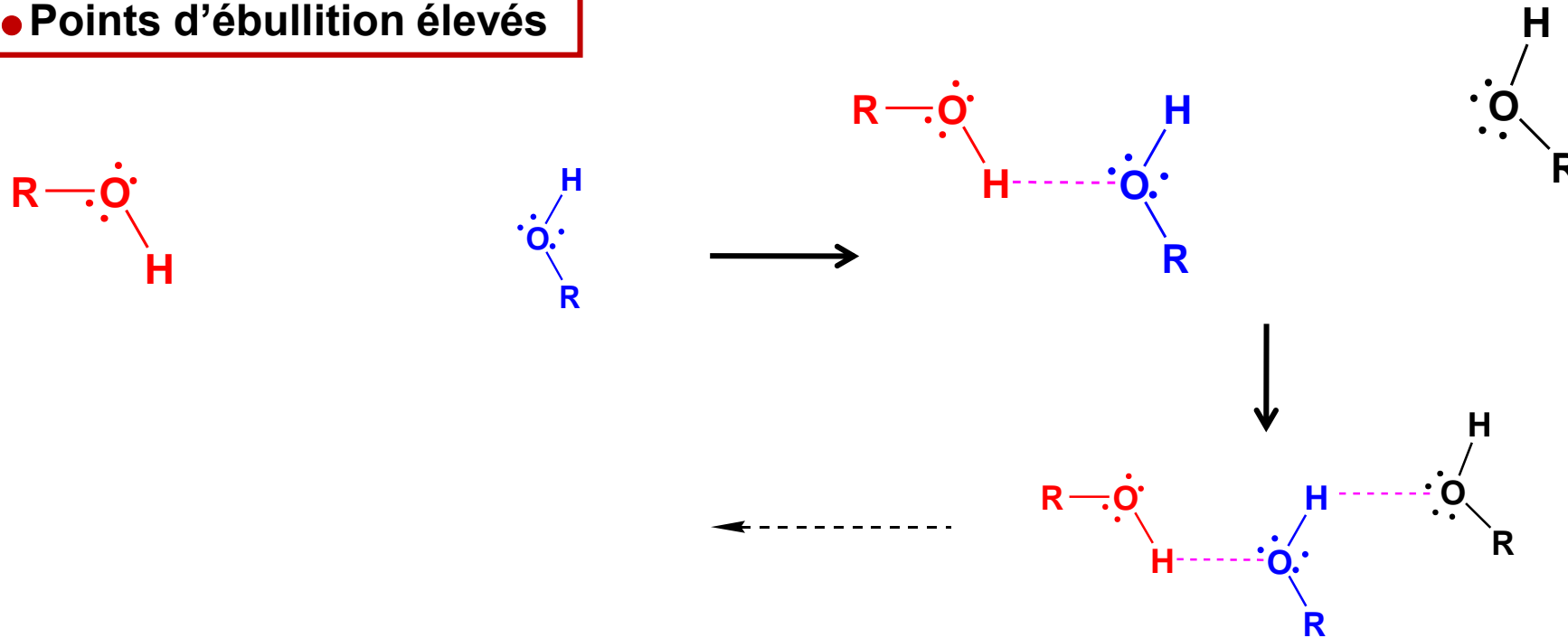


méthanol

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

CH3CH2-OH

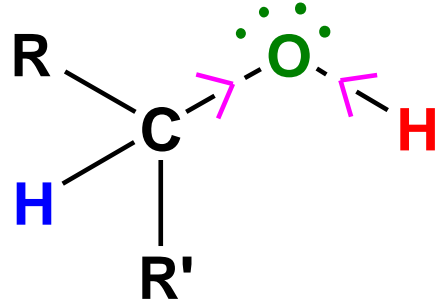
Température d'ébullition = 78 °C

Diméthyléther

CH3-O-CH3

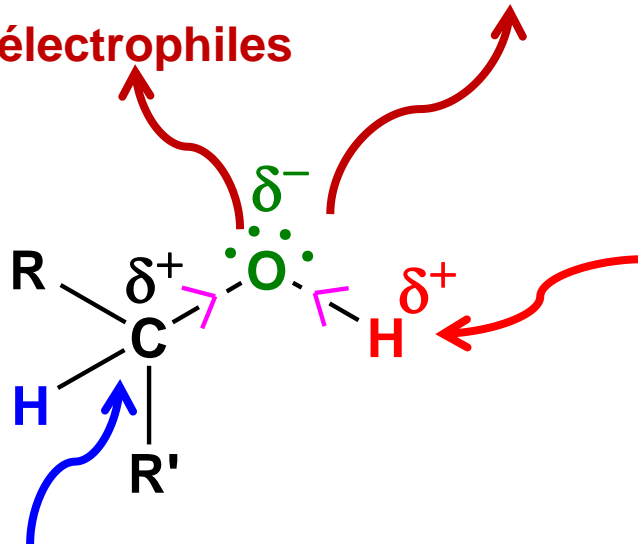
Température d'ébullition = 24 °C

2. Réactivité des alcools



Réactions avec les protons (réaction acide base)

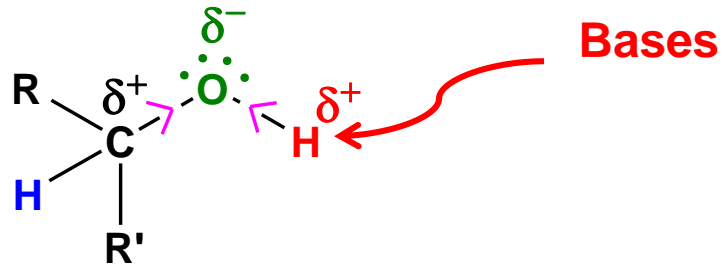
Réactions avec les électrophiles



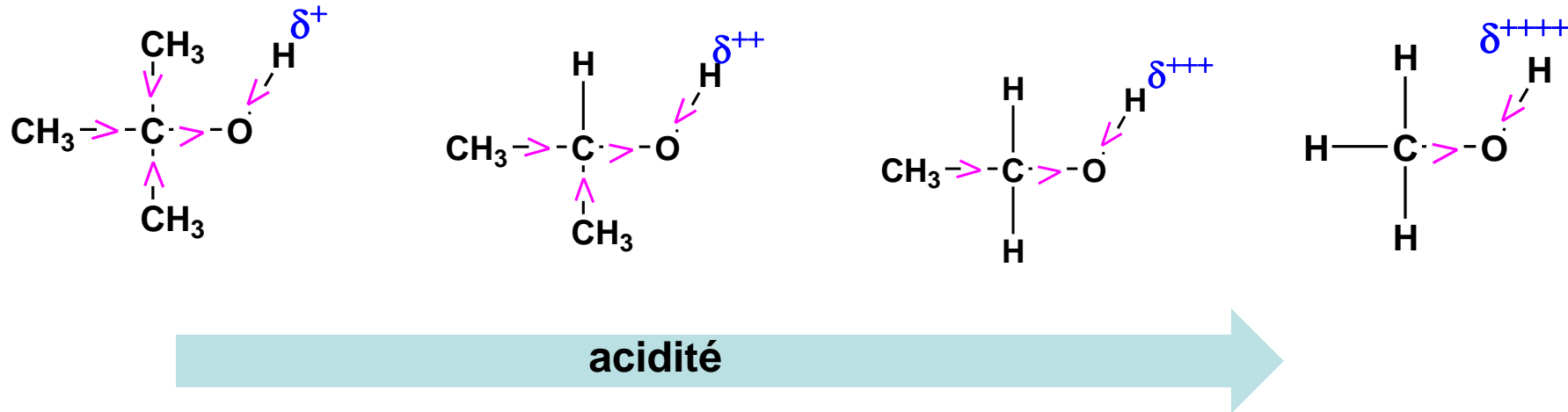
Bases
(réaction acide-base)

Oxydants
(réactions d'oxydation)

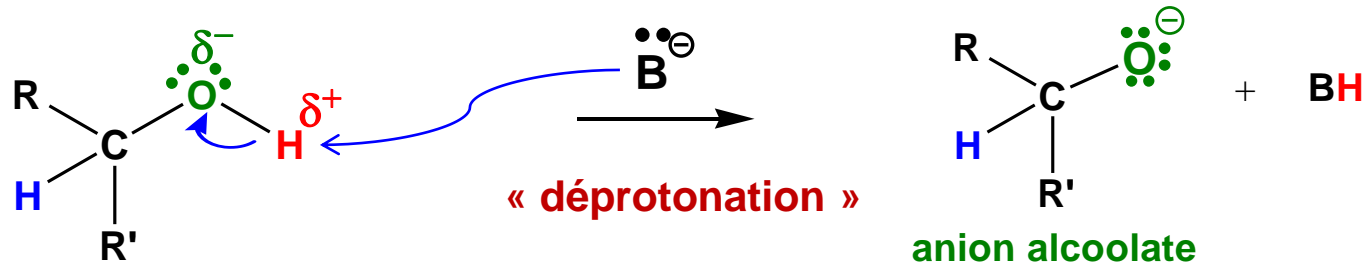
2.1. Réactivité due à l'acidité de l'hydrogène du groupement OH *réactivité vis-à-vis des bases et métaux alcalins*



pKa des alcools (ROH/RO^-) = 15 - 19



Conséquence de l'acidité de l'hydrogène



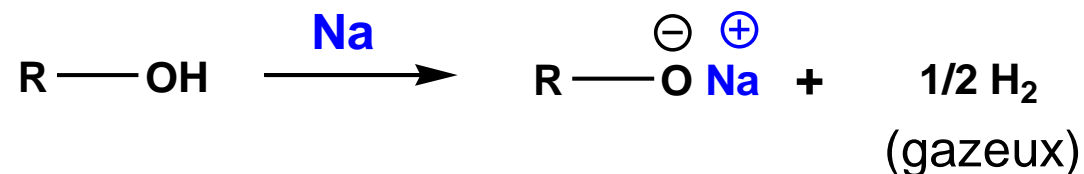
- Bases couramment utilisées pour former des alcoolates

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

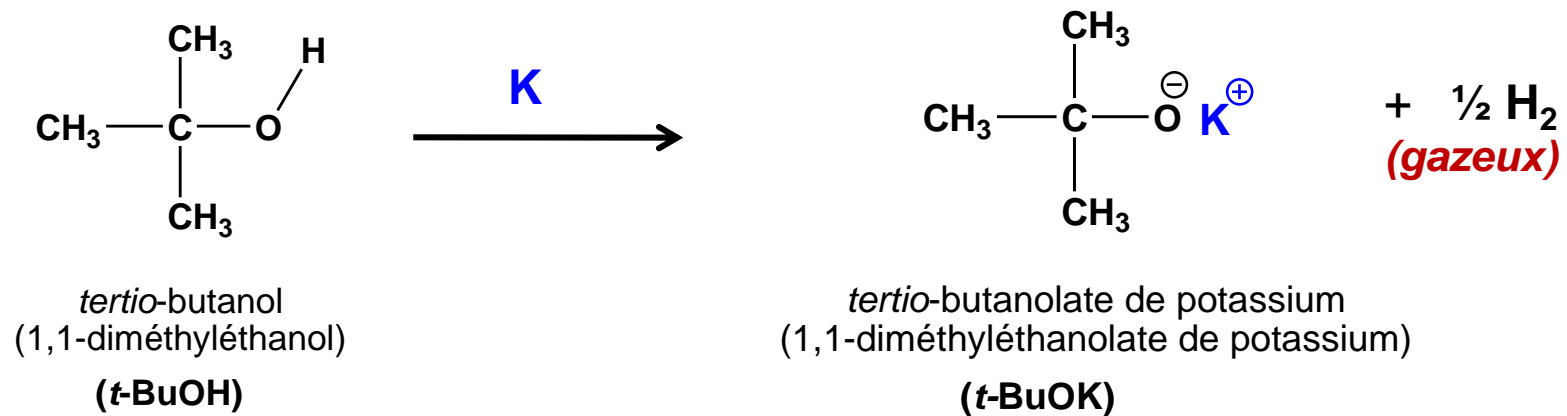
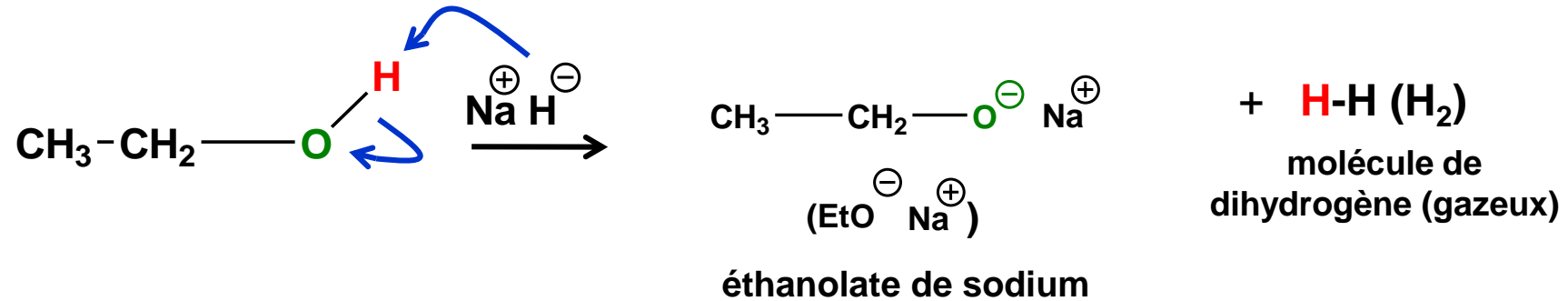
NaNH₂ (amidure de sodium : pK_a de l'acide conjugué = 38)

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

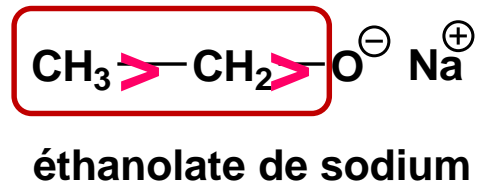
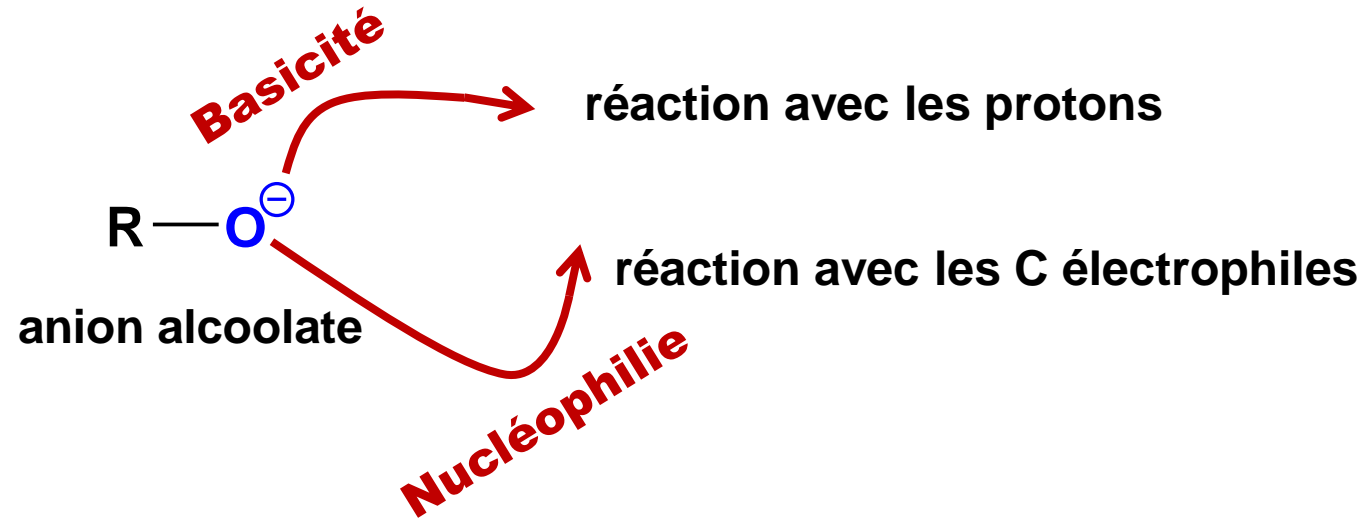
- Les alcoolates sont également formés par action directe de métaux alcalins
Lithium (**Li**), Sodium (**Na**) et Potassium (**K**)



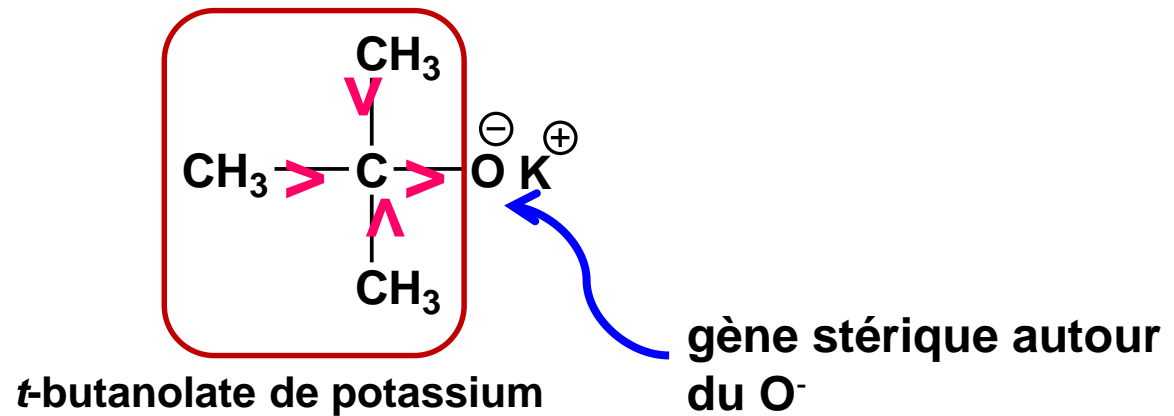
Exemples :



Utilisation des alcoolates en chimie organique



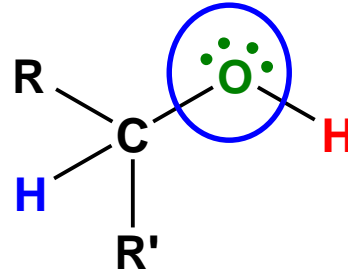
- caractère basique fort
- caractère nucléophile



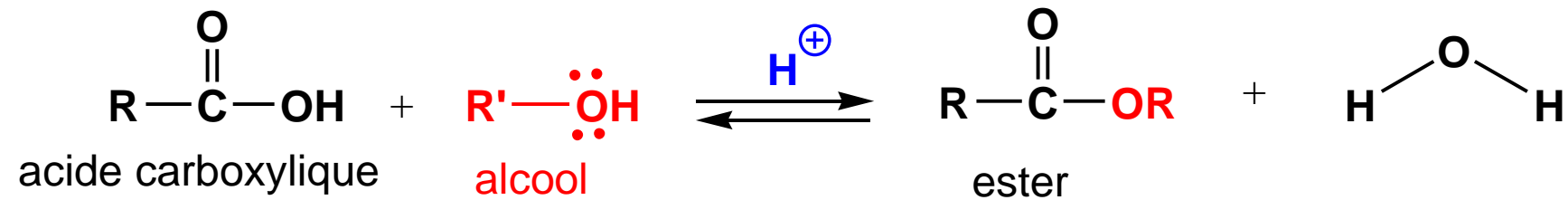
- caractère basique fort
- très peu nucléophile

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

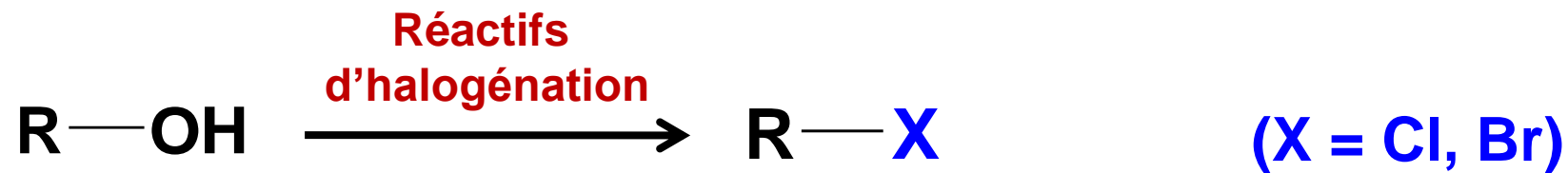
2.2.1. Réactivité due à la nucléophilie



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



② Transformation des alcools en halogénures d'alkyle



Réactifs de chloration :

SOCl_2 (chlorure de thionyle)

PCl_3 (trichlorure de phosphore)

PCl_5 (pentachlorure de phosphore)

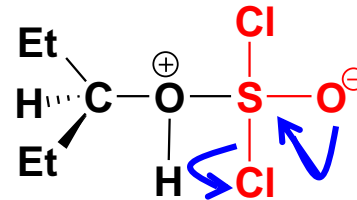
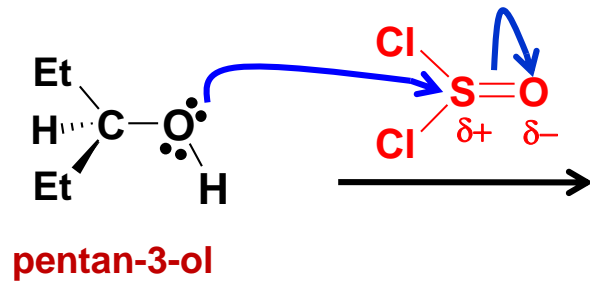
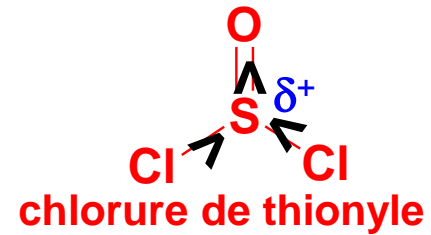
Réactifs de bromation :

PBr_3 (tribromure de phosphore)

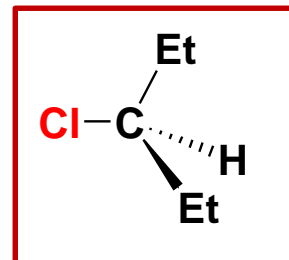
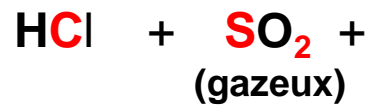
PBr_5 (pentabromure de phosphore)



Mécanisme de la réaction de chloration par SOCl_2

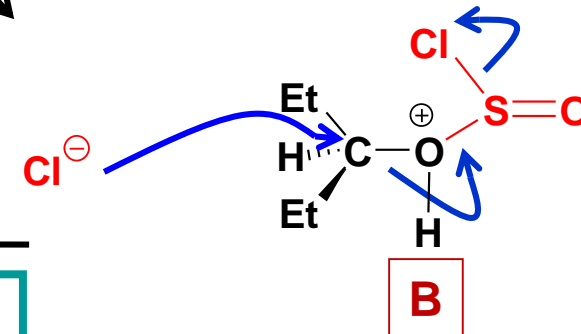


A



3-chloropentane

SN2

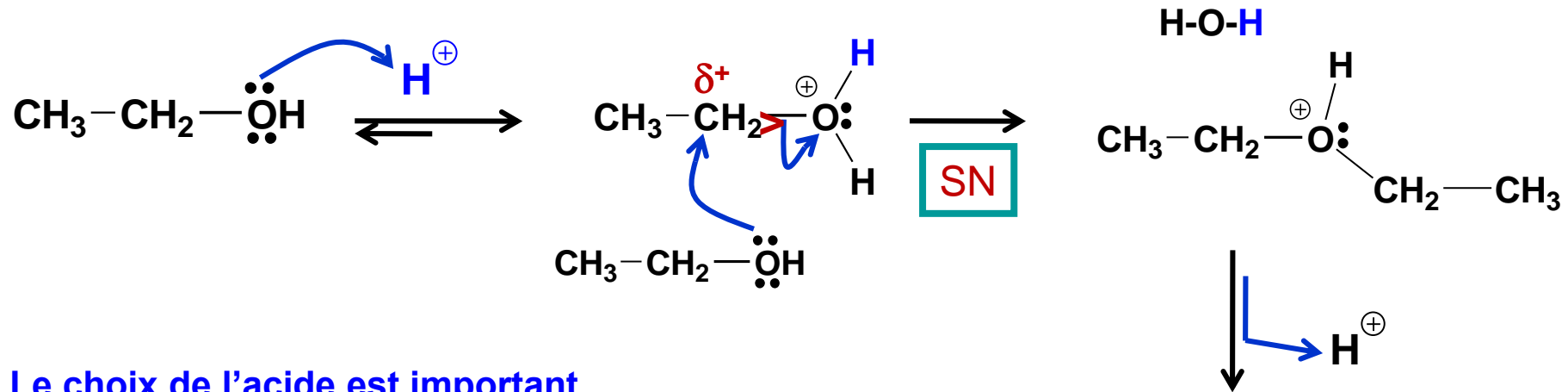
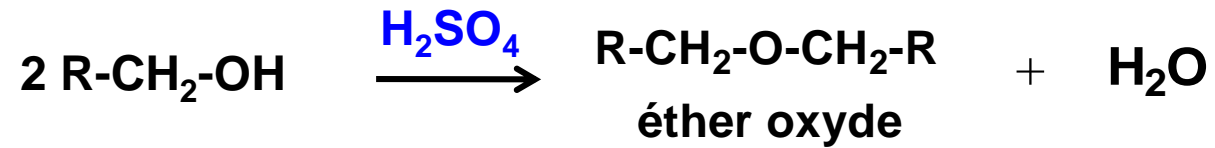


B

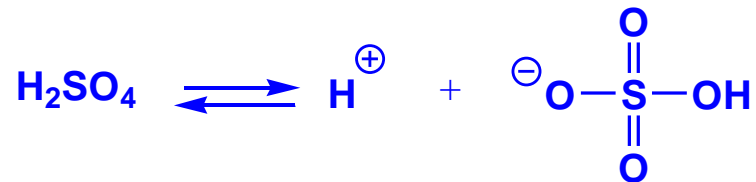
2.2. Réactivité due à la nucléophilie et à la basicité de l'oxygène

2.2.2. Réactivité due à la basicité

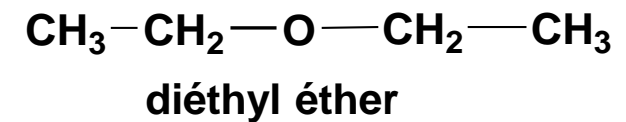
① Déshydratation de deux molécules d'alcool (souvent primaires) en éther oxyde



Le choix de l'acide est important



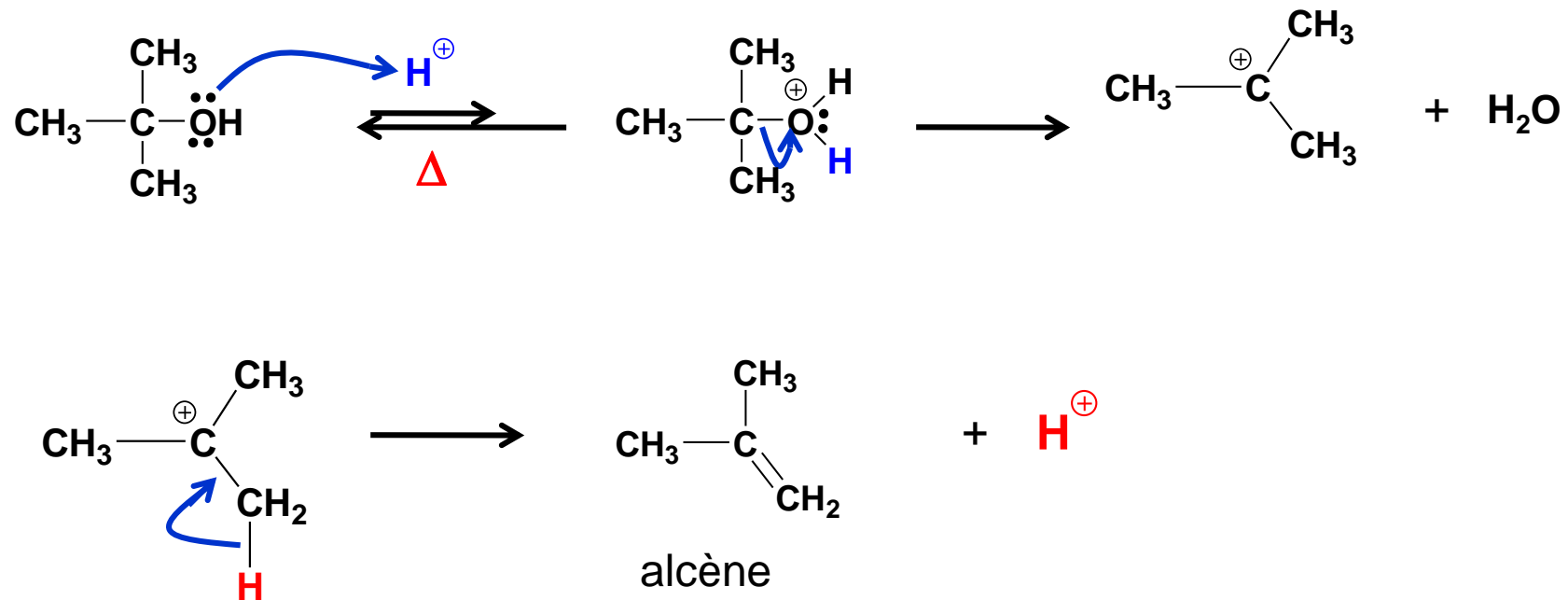
Base conjuguée
très stabilisée (pas nucléophile)



② Déshydratation des alcools en alcènes

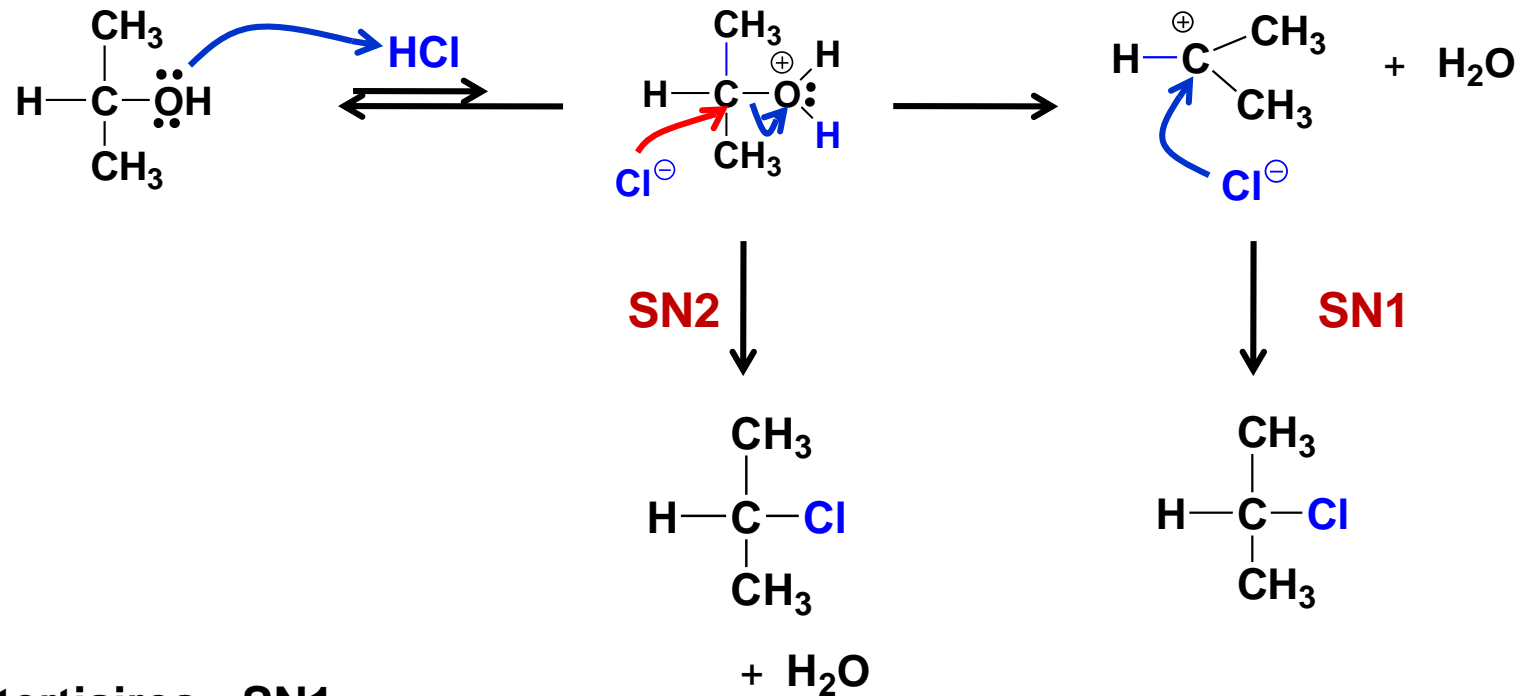
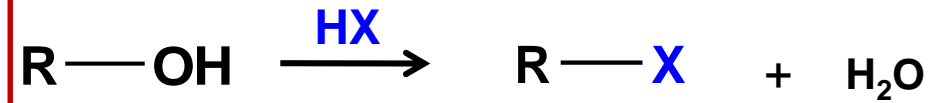
Les alcools (surtout tertiaires) chauffés en milieu acide peuvent conduire aux alcènes *via* une réaction d'élimination E1 (déshydratation)

Mécanisme E1 : deux étapes



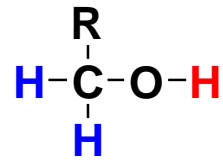
- L'acide employé est l'acide sulfurique
- Réaction régiosélective (élimination selon Saytzeff)
- Réaction non stéréospécifique (passage par un C^+)

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

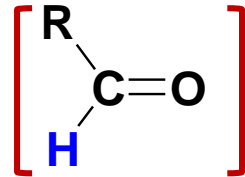
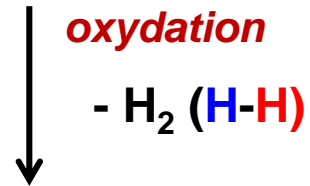


- Alcools tertiaires : SN1
- Alcools secondaires : SN1 + SN2
- Alcools primaires : SN2

2.3. Oxydation des alcools primaires et secondaires

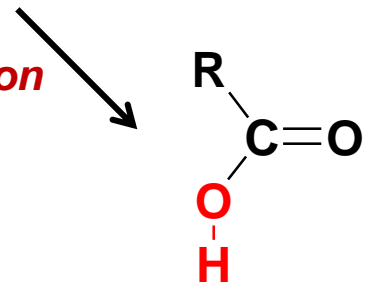


Alcool I^{aire}

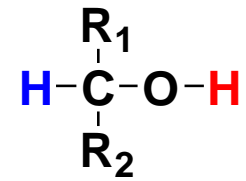


Aldéhyde

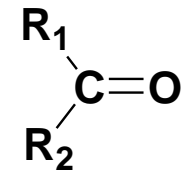
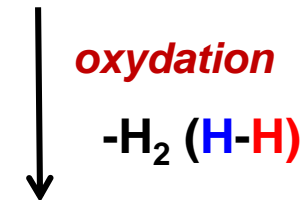
oxydation



Acide carboxylique



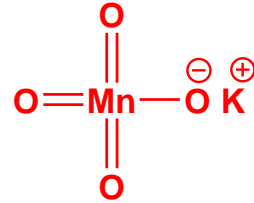
Alcool II^{aire}



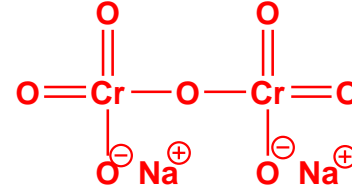
Cétone

2.3. Oxydation des alcools primaires et secondaires

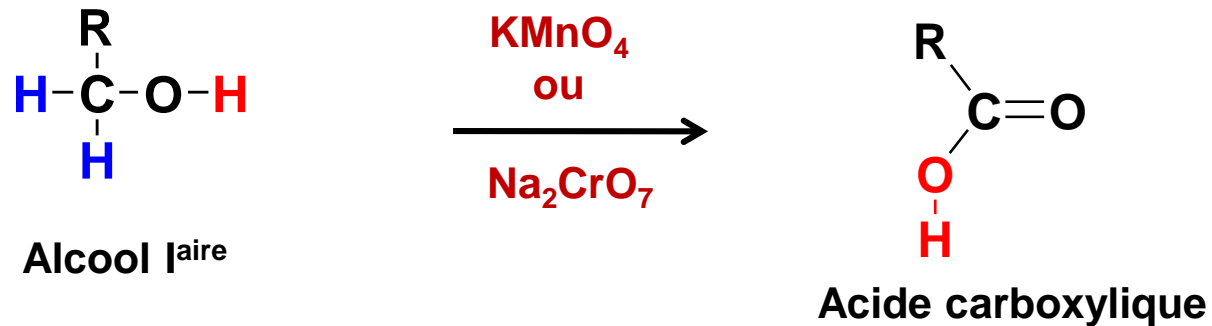
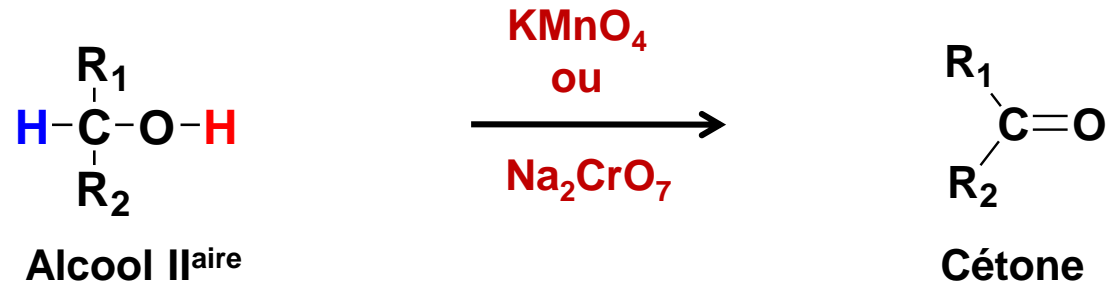
Oxydation par le permanganate de potassium et le bichromate de sodium



KMnO_4
permanganate de potassium

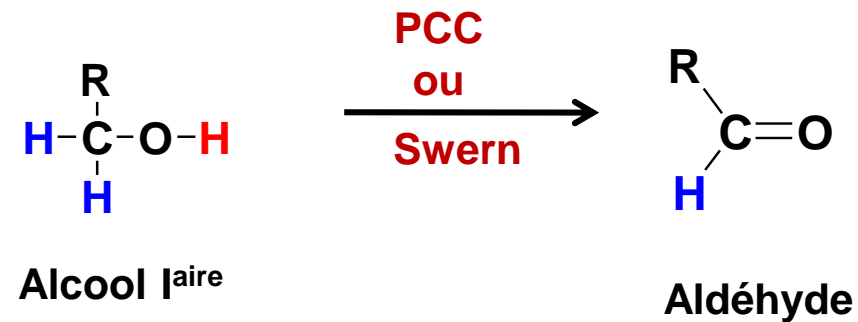
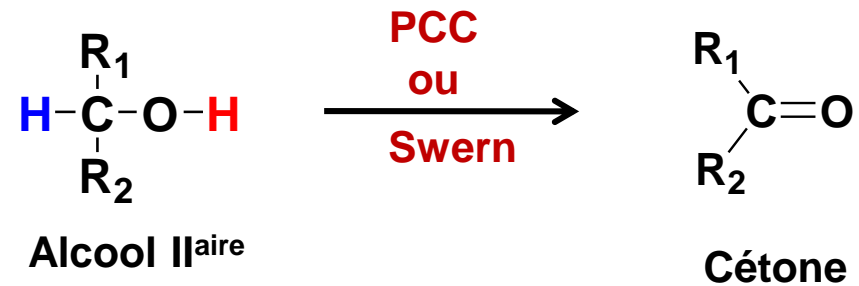


Na_2CrO_7
bichromate de sodium



2.3. Oxydation des alcools primaires et secondaires

Oxydation par le chlorochromate de pyridinium et le réactif de Swern



Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit 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 Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits en Première Année Commune aux Etudes de Santé (PACES) à l'Université Grenoble Alpes, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.