

LES CAHIERS DE CHIMIE ORGANIQUE
POUR LES ÉTUDIANTS DE PRÉPA,
DES LICENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

Cahiers disponibles sur
www.orgapoly.com

CAHIER 5
FONCTIONS CHIMIQUES
ET MECANISMES RÉACTIONNELS
« LES ALCOOLS »

Hatem BEN ROMDHANE
Professeur
Université de Tunis El Manar
Faculté des Sciences de Tunis

Edition Février 2017

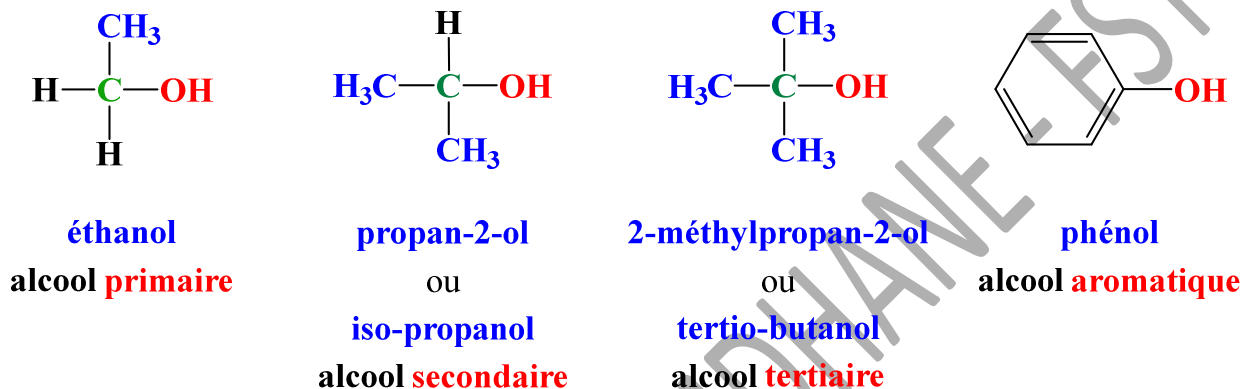


I – Introduction

Un alcool est dit primaire si le carbone fonctionnel (portant la fonction –OH) est lié à un seul carbone, secondaire si le carbone fonctionnel est lié à deux carbones et tertiaire si le carbone fonctionnel est lié à trois carbones.

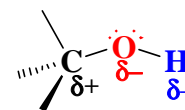
Dans le phénol la fonction alcool est liée à un groupement phényle aromatique.

Exemples :



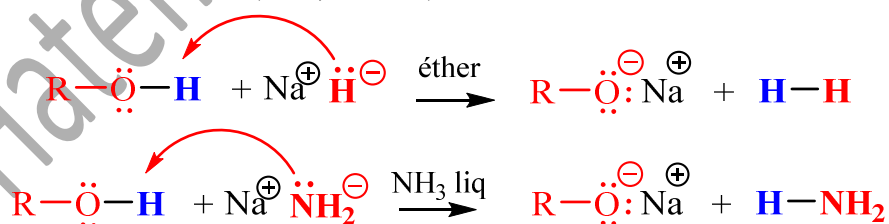
II – Réactivité de l'hydrogène des alcools

La polarisation de la liaison O-H affecte à l'hydrogène une charge partielle positive, de ce fait les alcools sont donc des acides faibles.



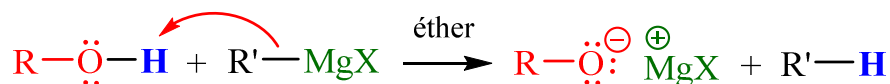
II.1. Réactivité de l'hydrogène des alcools avec les bases fortes

Les alcoolates (R-O^\ominus) sont formées par l'action d'une base forte comme l'hydrure de sodium ($\text{Na}^\oplus\text{H}^\ominus$) ou l'amidure de sodium ($\text{Na}^\oplus, \text{:NH}_2^\ominus$).



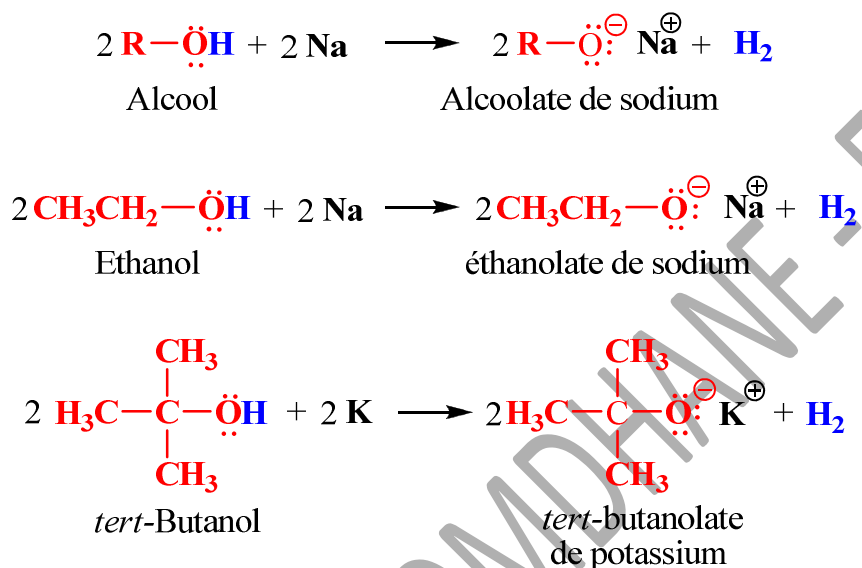
II.2. Réactivité de l'hydrogène des alcools avec les organomagnésiens

Les organomagnésiens étant une source de carbanions donc des réactifs basiques, ils peuvent agir sur les alcools en arrachant leurs protons bien que faiblement acides.



II.3. Réactivité de l'hydrogène des alcools avec le sodium ou le potassium

Les alcoolates peuvent être également obtenus par l'action du sodium métallique (Na) ou du potassium (K) sur un alcool.

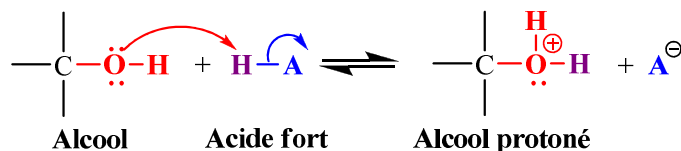


III – Réactivité due au caractère basique ou nucléophile des alcools

Les doublets d'électrons libres de l'oxygène de la fonction alcool lui procurent un caractère basique ou nucléophile.

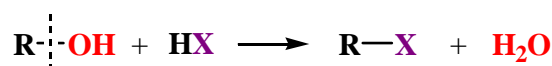
III.1. Action des acides minéraux HX

En présence d'acide fort, les alcools agissent comme des bases et captent des protons. La protonation de l'alcool transforme un mauvais groupement partant (-OH) en ion oxonium (H₃O⁺).



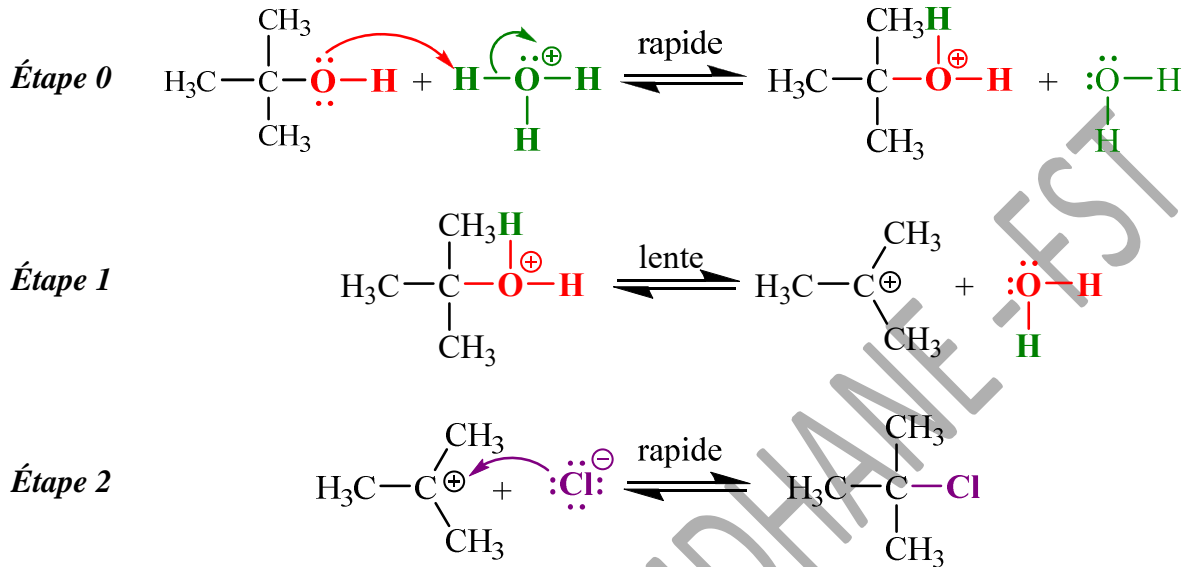
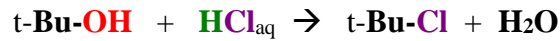
Le carbone sera donc susceptible à des attaques nucléophiles et selon la classe de l'alcool, des réactions de substitution nucléophiles S_N1 ou S_N2 deviennent possibles.

Avec des acides du type HX comme HCl, HBr ou HI, une réaction de substitution a lieu et donne un dérivé halogéné RX et H₂O. C'est la réaction inverse de l'hydrolyse d'un dérivé halogéné.

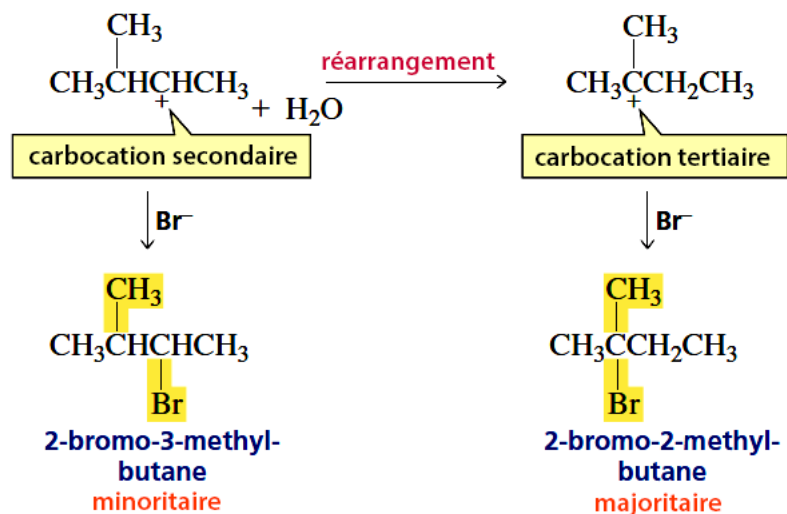
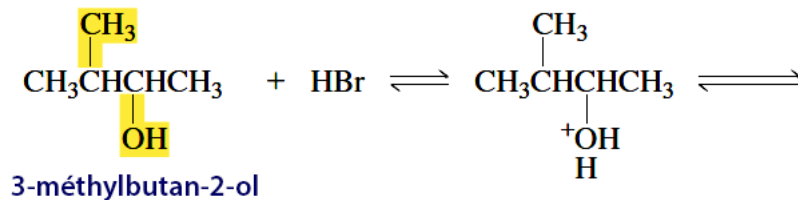


Du point de vue mécanisme, les alcools secondaires, tertiaires, allyliques ou benzyliques réagissent selon un mécanisme S_N1.

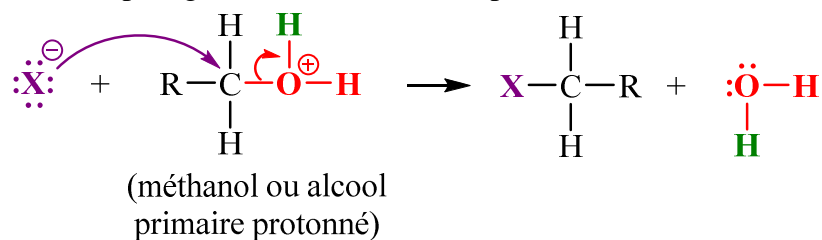
Exemple:



Remarque: Le passage par un carbocation donne lieu à des possibilités de réarrangements si nécessaires.

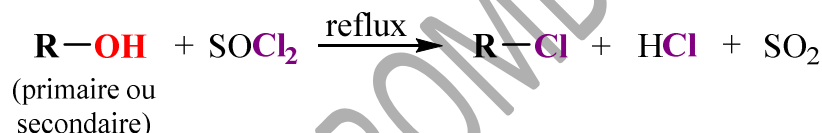
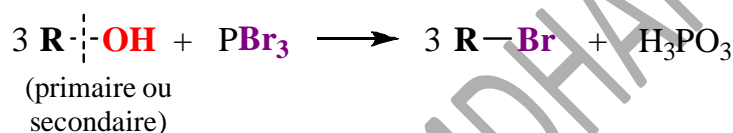


Avec du méthanol MeOH ou plus généralement un alcool primaire une réaction du type S_N2 a lieu.



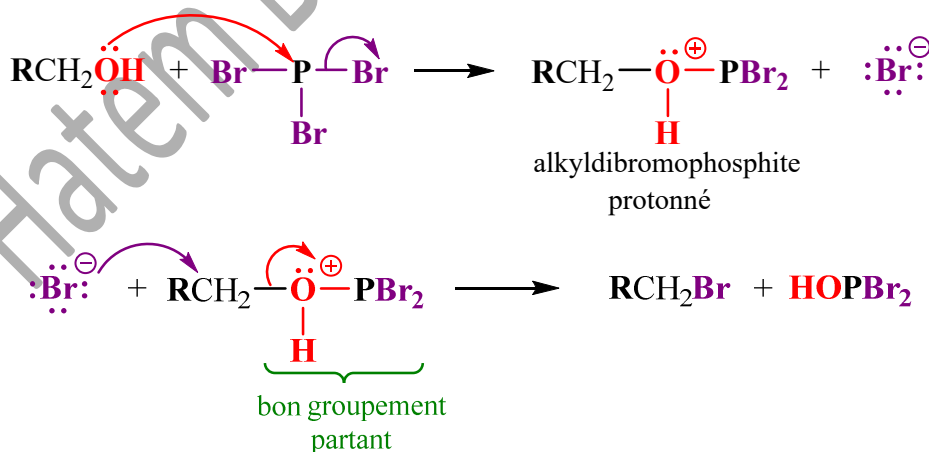
III.2. Action des agents chlorurants ou bromurants

Nous venons de voir qu'un alcool peut être converti en un halogénure d'alkyle en le traitant avec un acide du type HX. Cependant, de meilleurs rendements sont obtenus et des réarrangements de carbocation peuvent être évités si PCl₃, PBr₃ (PX₃), PCl₅ ou le chlorure de thionyle SOCl₂ sont utilisés avec des alcools primaires ou secondaires.



Ces réactifs agissent tous selon le même mécanisme. Ils convertissent l'alcool en un intermédiaire possédant un bon groupe partant qui peut être facilement substitué par un ion halogénure.

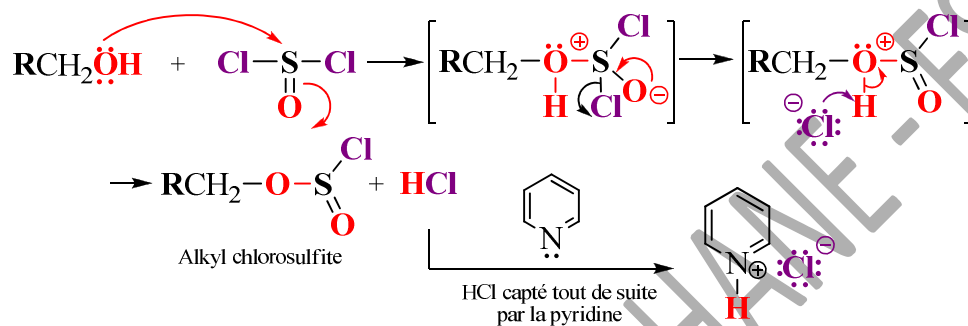
Mécanisme avec PBr₃, (PX₃) :



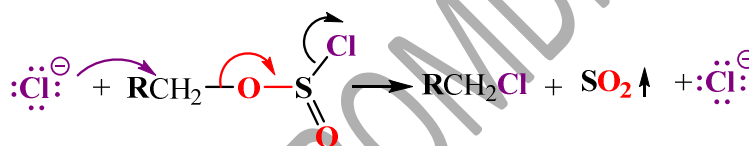
HOPBr₂ formé peut réagir de nouveau successivement avec 2 autres moles d'alcool. De cette manière une mole de PX₃ (PCl₃ ou PBr₃) peut réagir avec 3 moles d'alcool.

Dans le cas où le chlorure de thionyle SOCl_2 est utilisé, la fonction $-\text{OH}$ est transformée en chlorosulfite pouvant être substitué facilement par Cl^- . Dans ces réactions, une amine tertiaire comme la pyridine est généralement utilisée comme solvant car elle agit comme capteur de HCl . De plus, la pyridine étant faiblement nucléophile, elle ne peut pas substituer le chlorosulfite.

Mécanisme avec SOCl_2 :

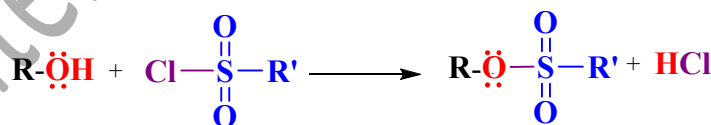


Ensuite

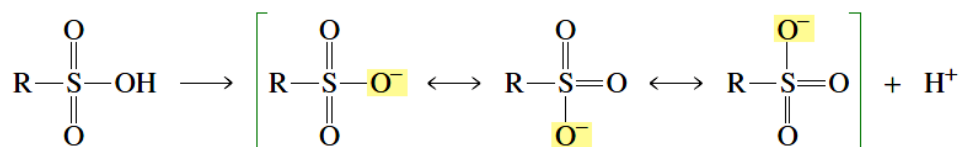


III.3. Tosylation des alcools

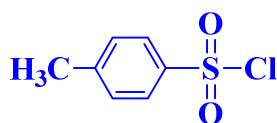
À part sa transformation en halogénure d'alkyle (R-X), il existe une autre voie permettant l'activation de l'alcool pour le rendre plus réactif vis-à-vis de réactions de substitutions nucléophiles. Il s'agit de sa conversion en ester de sulfonate d'alkyle.



L'acide sulfonique $\text{R}'\text{-SO}_3\text{H}$ étant un acide très fort ($\text{pK}_a \approx -1$), sa base conjuguée RSO_3^- est une base faible car elle est stabilisée par résonance avec les 3 atomes d'oxygène et de ce fait rendant le groupement **sulfonate un excellent groupement partant**.

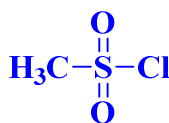


Plusieurs chlorures de sulfonyle sont disponibles pour activer les groupes OH. Le plus commun est le chlorure de para-toluènesulfonyl appelé couramment le chlorure de tosylo (Cl-Ts).



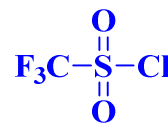
Ts-Cl

Chlorure de p-toluènesulfonyl
ou chlorure de tosylo



Ms-Cl

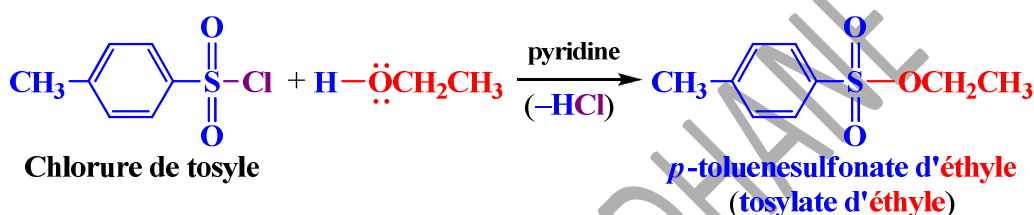
Chlorure de méthanesulfonyl
ou chlorure de mésyle



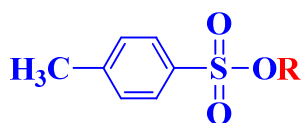
Tf-Cl

Chlorure de trifluorométhanesulfonyl
ou chlorure de l'acide triflique

Exemple: Tosylation de l'éthanol

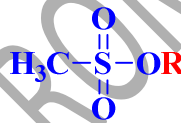


Les sulfonates d'alkyle obtenus sont les suivants:



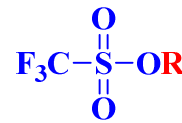
ou Ts-OR

Tosylate d'alkyle



ou Ms-OR

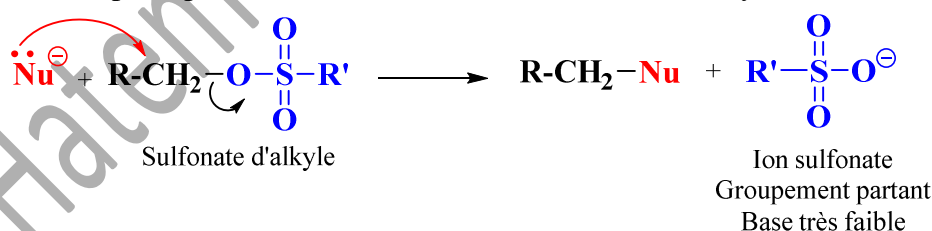
Mésylate d'alkyle



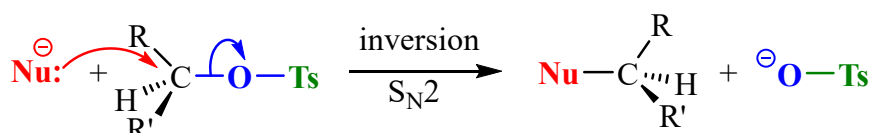
ou Tf-OR

Triflate d'alkyle

La substitution nucléophile peut ensuite avoir lieu sur le sulfonate d'alkyle comme substrat.



Le mécanisme suivi est en général du type S_N2 ayant lieu avec une inversion de configuration.



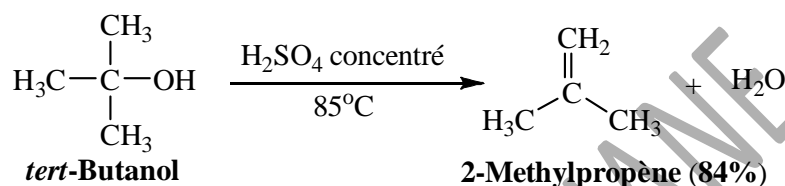
Remarque : la préparation du tosylate d'alkyle se fait avec rétention de configuration puisque aucune liaison du carbone asymétrique n'a été rompue.

III.4. Déshydratation intra et intermoléculaire des alcools

III.4.1 Déshydratation intramoléculaire des alcools

Les alcools peuvent réagir avec les acides sulfurique ou phosphorique **concentrés** et à **chaud** pour subir une déshydratation. Cette dernière peut être **intramoléculaire** pour conduire à des alcènes selon des éliminations E1 ou E2. Avec les alcools secondaires et tertiaires, cette déshydratation intramoléculaire se fait selon un mécanisme E1, tandis qu'avec des alcools primaires, c'est E2 qui prédomine.

Exemple : Déshydratation intramoléculaire du tertio-butanol

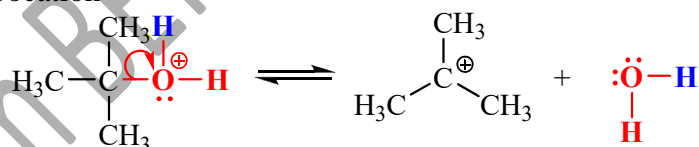


Mécanisme: Élimination E1

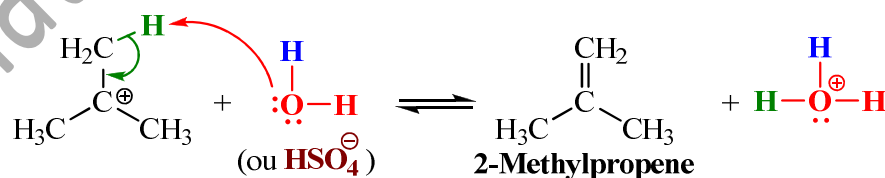
Étape 0 : Protonation de l'alcool



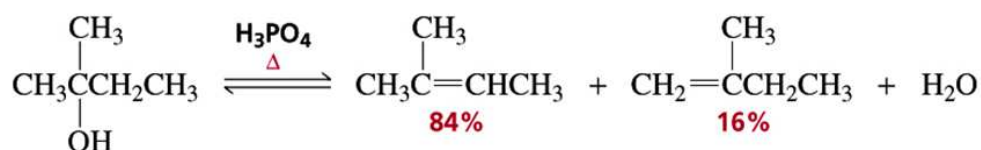
Étape 1 : Formation du carbocation



Étape 2 : Élimination du proton en β

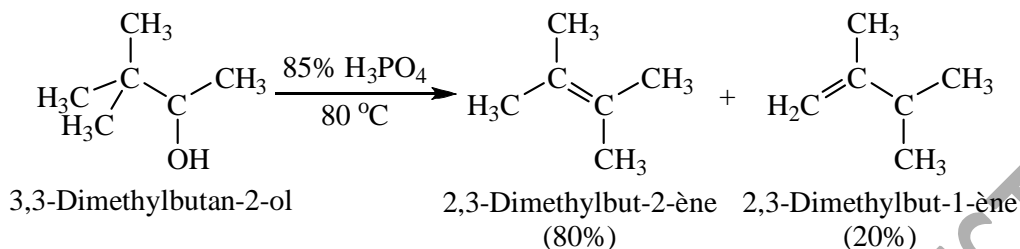


Dans le cas de l'obtention de plusieurs alcènes, le majoritaire est le plus substitué (Zaitsev).



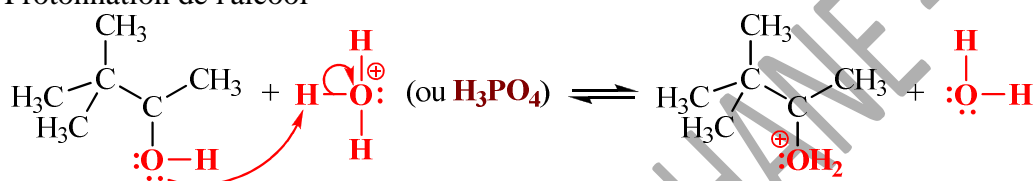
Dans bien des cas, des alcools primaires ou secondaires peuvent subir un réarrangement au cours de la déshydratation.

Exemple: Déshydratation du 3,3-dimethylbutan-2-ol

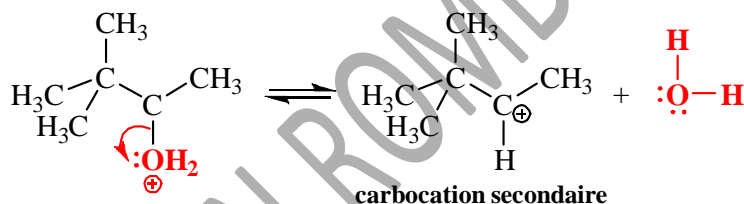


Mécanisme:

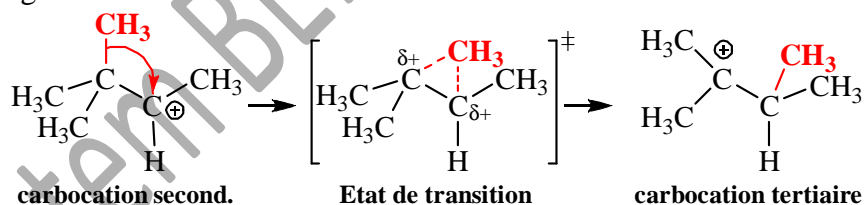
Étape 0 : Protonation de l'alcool



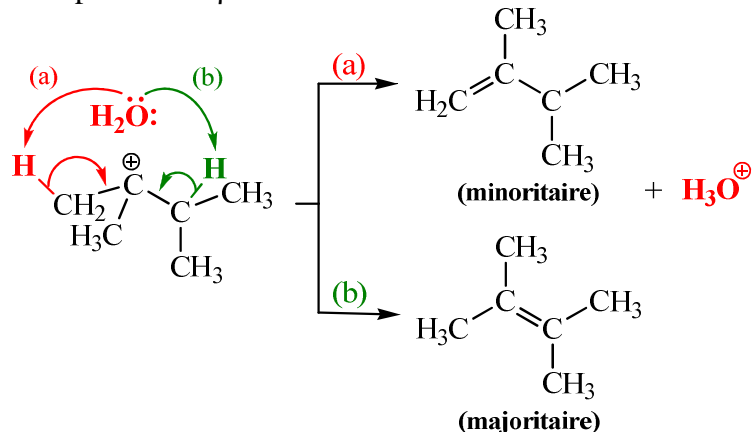
Étape 1 : Formation du carbocation secondaire



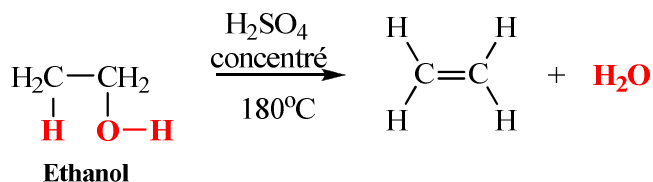
Étape 2 : Réarrangement du carbocation secondaire en carbocation tertiaire



Étape 3 : Élimination des protons en β : formation des 2 alcènes

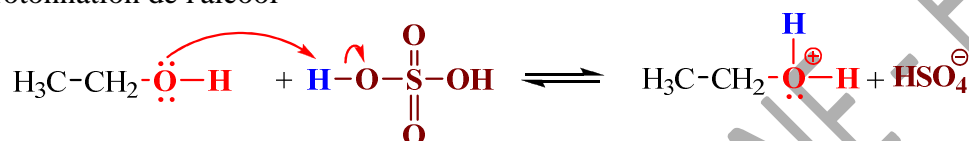


La déshydratation des alcools primaires se fait dans des conditions plus rigoureuses. Le mécanisme suivi est du type E2.

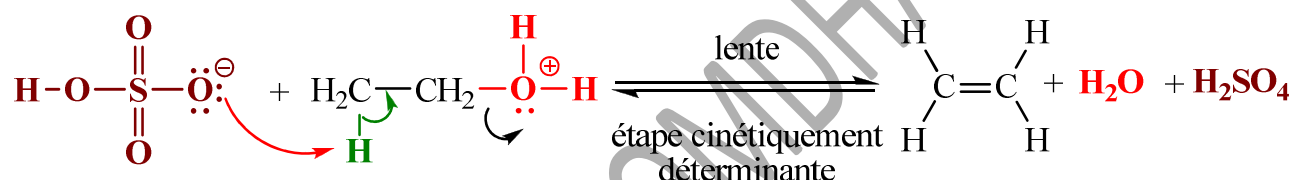


Mécanisme: Élimination E2

Étape 0 : Protonation de l'alcool

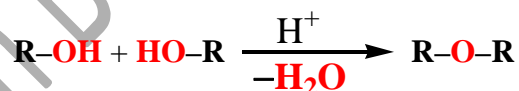


Étape 1 : Élimination du proton en β en une seule étape

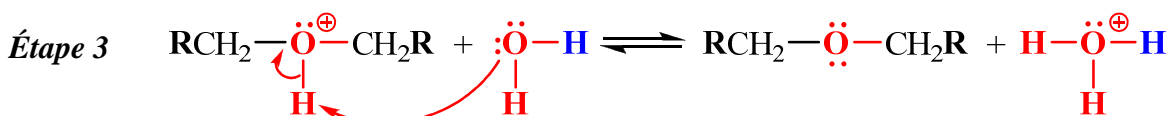
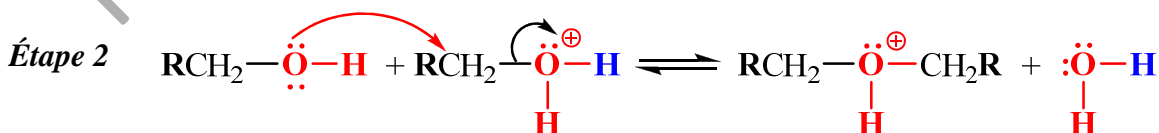
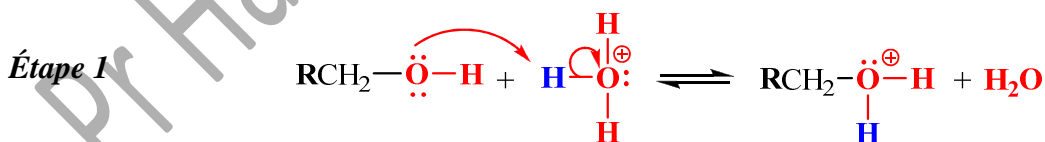


III.4.2 Déshydratation intermoléculaire des alcools

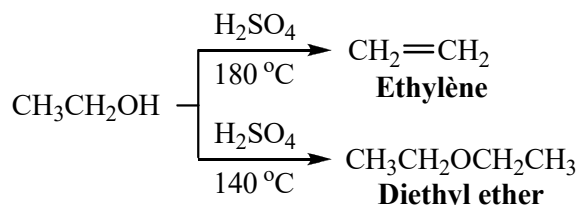
À des températures modérées, on peut assister à une déshydratation **intermoléculaire** conduisant à un étheroxyde selon un mécanisme de substitution nucléophile qui peut être aussi du type $\text{S}_{\text{N}}1$ ou $\text{S}_{\text{N}}2$ selon la classe de l'alcool.



Exemple: Déshydratation intermoléculaire d'un alcool primaire selon E2



Dans bien des cas ces déshydratation intra et intermoléculaires rentrent en compétition pour donner à la fois un mélange d'alcène et d'étheroxydes. Les conditions expérimentales et notamment la température peuvent influencer la nature du produit obtenu. Par exemple dans le cas de l'éthanol, à 140°C c'est le diéthyléther qui est obtenu, alors qu'à des températures plus élevées c'est plutôt la formation de l'éthylène qui est favorisée.



IV – Réaction d'oxydation des alcools

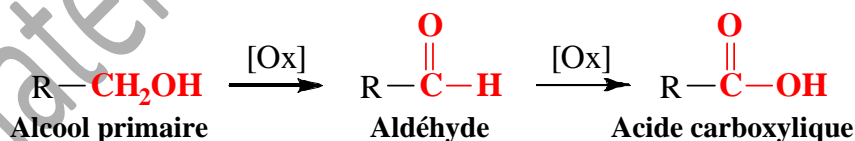
Les alcools primaires et secondaires peuvent être oxydés, quant aux alcools tertiaires, ils subissent une rupture de la chaîne carbonée en présence d'oxydants.

Les oxydants les plus utilisés au laboratoire sont les suivants :

- $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 / \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$

IV.1. Oxydation des alcools primaires

L'oxydation des alcools primaires conduit à des aldéhydes. Ces derniers en présence du même oxydant donnent à leur tour les acides carboxyliques correspondants.



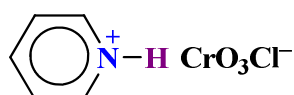
Exemple:



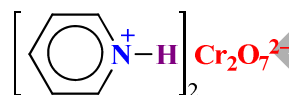
L'oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques (2^{ème} étape) dans des solutions aqueuses a généralement lieu avec des agents moins puissants que ceux requis pour oxyder les alcools primaires en aldéhydes, donc il serait difficile d'éviter l'oxydation de l'aldéhyde en acide. Ceci n'est

possible que pour des aldéhydes volatils pouvant être éliminés du milieu réactionnel par distillation avant leur oxydation en acides.

Cependant, il existe une variété d'agents pouvant oxyder les alcools primaires en aldéhydes sans passer à la deuxième étape d'oxydation des aldéhydes en acides. Parmi ces oxydants, on peut citer le chlorochromate de pyridinium (PCC) et le dichromate de pyridinium (PDC). Le succès de cette méthode vient du fait que la réaction a lieu dans un solvant organique tel que CH_2Cl_2 qui peut solubiliser le PCC et non pas dans l'eau.

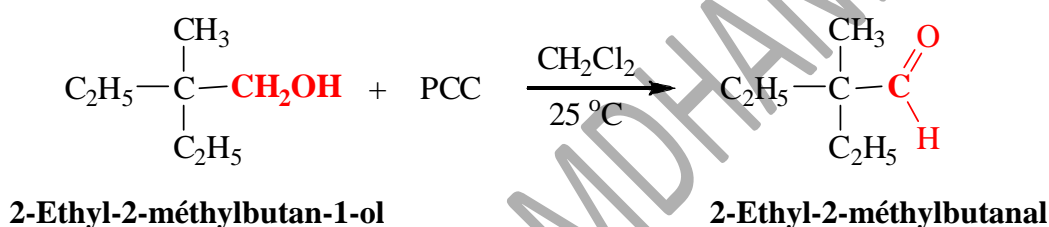


Chlorochromate de pyridinium (PCC)



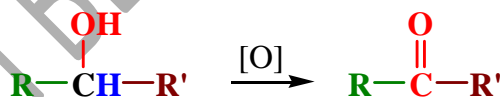
Dichromate de pyridinium (PDC)

Exemple:

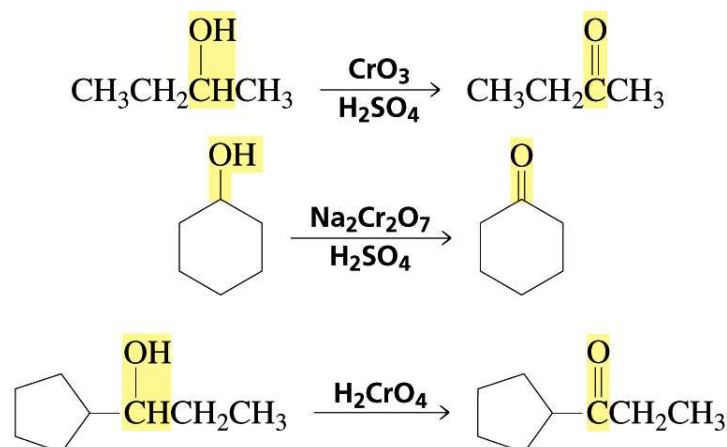


IV.2. Oxydation des alcools secondaires

Les alcools secondaires sont oxydés en cétones.



Exemples:



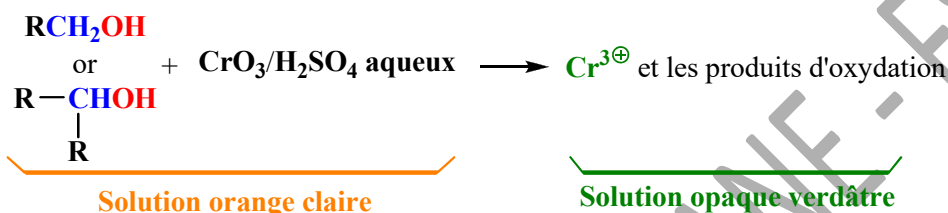
IV.3. Tests de détection des alcools primaires et secondaires

La facilité relative de l'oxydation des alcools primaires et secondaires comparée à la difficulté d'oxyder des alcools tertiaires constitue la base d'un test chimique facile à réaliser.

Les alcools primaires et secondaires sont rapidement oxydés par une solution de CrO_3 dans de l'acide sulfurique aqueux.

L'oxyde chromique (CrO_3) se dissout en acide sulfurique aqueux pour donner une solution **orange claire contenant des ions de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$** .

Le test est positif quand cette solution **orange claire** devient opaque et prend rapidement une forme **verdâtre**.



Récapitulation de quelques réactions importantes sur l'éthanol (ex d'alcool)

