

**UE1 – CHIMIE
PIFO**

FICHE N° 8 : LES ALCOOLS

1. Généralités.....	1
1.1. Définition.....	1
1.2. Nomenclature.....	1
1.3. Caractéristiques.....	3
1.3.1. Caractéristiques générales.....	3
1.3.2. Classes de l'alcool.....	3
1.3.3. Acidité et basicité d'un alcool.....	3
2. Réactivités.....	4
2.1. Réactivité due à la mobilité de l'hydrogène.....	5
2.2. Réactivité due à la basicité des alcools.....	6
2.2.1. Substitution nucléophile (d'ordre 1).....	6
2.2.2. Substitution nucléophile (d'ordre 2) avec un hydracide.....	7
2.2.3. Déshydratation.....	8
2.3. Réactivité due à la nucléophilie de l'oxygène.....	9
2.3.1. La synthèse de Williamson.....	9
2.3.2. L'estérification.....	10
2.3.3. Chloration.....	11
2.4. Oxydation.....	12
2.4.1. D'un alcool primaire.....	12
2.4.2. D'un alcool secondaire.....	13
2.4.3. D'un alcool tertiaire.....	13
2.5. En résumé.....	14

Nombre de carbones	Nom de la chaîne
1	Méthan- <i>position-ol</i>
2	Ethan- <i>position-ol</i>
3	Propan- <i>position-ol</i>
4	Butan- <i>position-ol</i>

Nombre de carbones	Nom de la chaîne
5	Pentan- <i>position-ol</i>
6	Hexan- <i>position-ol</i>
7	Heptan- <i>position-ol</i>
8	Octan- <i>position-ol</i>

Dans l'exemple 1, on a « hexan-1-ol ».

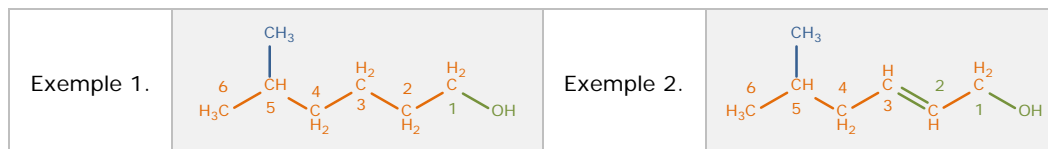
Pour une chaîne alcène, vous devez noter 2 positions : celle de la fonction alcool et celle de la fonction alcène. Pour écrire le nom de la chaîne principale, vous devez employer les mêmes règles que précédemment : Vous spécifiez avant le « ène » la position de la fonction alcène puis on lui « retire » le « e » final pour le remplacer par « ol ». Ce dernier est précédé par sa position comme suit :

Nombre de carbones	Nom de la chaîne
1	Méth- <i>position-èn-position-ol</i>
2	Eth- <i>position-èn-position-ol</i>
3	Prop- <i>position-èn-position-ol</i>
4	But- <i>position-èn-position-ol</i>

Nombre de carbones	Nom de la chaîne
5	Pent- <i>position-èn-position-ol</i>
6	Hex- <i>position-èn-position-ol</i>
7	Hept- <i>position-èn-position-ol</i>
8	Oct- <i>position-èn-position-ol</i>

Dans l'exemple 2, on a « hex-2-èn-1-ol ».

- **Etape n° 3** : Repérer les chaînes secondaires éventuelles que l'on nomme alkyles (car composées que de carbone et d'hydrogène liés par des liaisons simples).



Dans les exemples 1 et 2, il n'y en a qu'une seule. Cette chaîne secondaire alkyle (en bleu) correspond à l'un de vos préfixes. Son nom dépend DIRECTEMENT du nombre de carbones qui la compose.

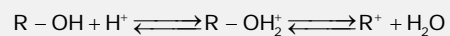
Nombre de carbones	Nom de l'alkyle
1	Méthyl
2	Ethyl
3	Propyl
4	Butyl

Nombre de carbones	Nom de l'alkyle
5	Pentyl
6	Hexyl
7	Heptyl
8	Octyl

- $R-OH_2^+/R-OH$ de $pK_a \approx -2$.

Seule un acide de pK_a inférieur à -2 peut protonner l'alcool.

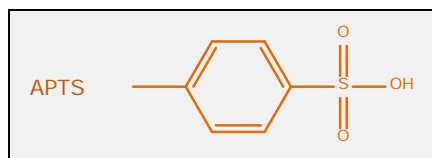
Un alcool protonné devient un **BON GROUPE PARTANT** formant alors un **CARBOCATION (R^+)**.



Plus le carbocation est stabilisé, plus ce processus est facile.

NB. Quels sont les acides utilisés pour le protonner ?

- L'acide sulfurique H_2SO_4 ($pK_a = -9$).
- L'acide p-toluène sulfonique APTS ($pK_a = -6,5$).



- $R-OH/R-O^-$ de $pK_a \approx 16$.

Seule une base de pK_a supérieur à 16 peut déprotonner l'alcool.

NB₁. Quels sont les bases utilisées pour le déprotonner ?

- L'hydruure de Sodium $NaH = Na^+ + H^-$ (H_2/H^- de $pK_a = 35$).
- Les organomagnésiens ($RH/RmgX$ de $pK_a \approx 40$).
- La soude $NaOH = Na^+ + HO^-$ ($pK_a = 15,7$). Mais la réaction n'est pas efficace.

NB₂. Pour former $R-O^-$ (un alcoolate) à partir d'un alcool $R-OH$, il est plus EFFICACE de réaliser une réaction d'oxydoréduction au lieu d'une réaction acido-basique.



2. Réactivités.

Quelles sont les réactions envisageables pour un alcool ? Il y a 4 réactifs possibles :

- Une **base** : Elle induit une **réaction acido-basique**, possible du fait du caractère acide des alcools.
- Un **électrophile E^+ ou un proton H^+** : Ils impliquent une réactivité due à la nucléophilie de l'oxygène et à la mobilité de H de la liaison OH.
- Un **proton H^+** : Il implique une réactivité due à la basicité des alcools.
- Un **oxydant** : Il induit une réaction d'**oxydation**.

2.2. Réactivité due à la basicité des alcools.

La **réactivité due à la nucléophilie de l'oxygène** n'est mise en jeu que si un proton est introduit.

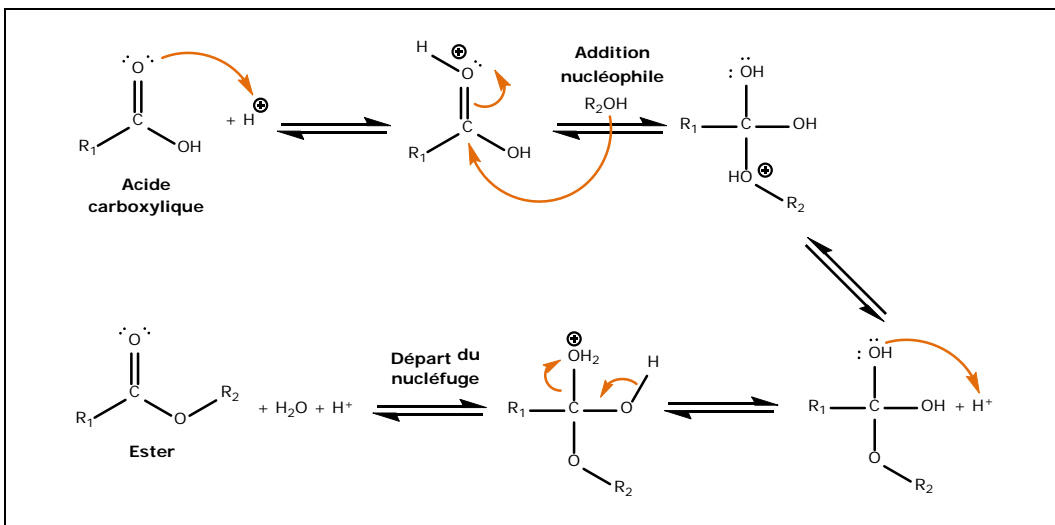
2.2.1. Substitution nucléophile (d'ordre 1).

Réaction n° 1	Réaction	Substitution nucléophile d'ordre 1 : $v = k \cdot [R-OH]$
	Bilan	
	Réactifs	Nu ⁻ (H ⁺)
	IR*	Carbocation * : IR = Intermédiaire réactionnel.
	NB	<p>Réaction facile avec les alcools tertiaires mais difficile avec les alcools primaires et secondaires).</p> <p>Le passage par un carbocation (composé trigonal PLAN) RACEMISE le composé.</p> <p>Cette réaction est D'AUTANT PLUS EFFICACE que le carbocation formé est stabilisé ET qu'un nucléophile efficace pourra le piéger AVANT ELIMINATION.</p> <p>La réaction de substitution nucléophile (d'ordre 1) est en compétition avec une réaction d'élimination (d'ordre 1).</p>
	Mécanisme réactionnel	

2.2.3. Déshydratation.

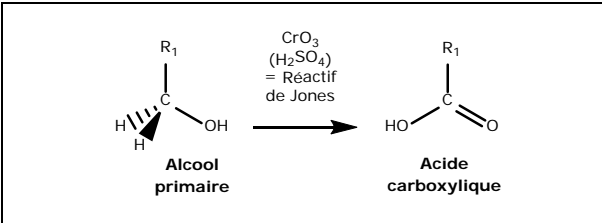
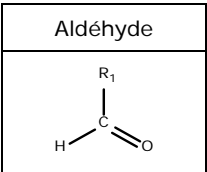
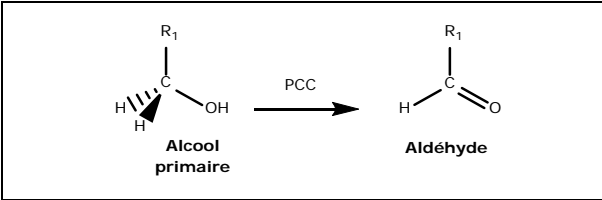
Réaction n° 3	Réaction	Élimination d'ordre 1
	Bilan	$ \begin{array}{c} R_2 & R_1 \\ & \\ R_3 - C & - C - OH \\ & \\ H & R_4 \end{array} \xrightarrow{H^+} \begin{array}{c} R_2 & R_1 \\ \backslash & / \\ C & = C \\ / & \backslash \\ R_3 & R_4 \end{array} + H_2O $
	Réactifs	Acides forts : H_3PO_4 , H_2SO_4 ou HX et chauffage (Δ)
	IR*	Carbocation * : IR = Intermédiaire réactionnel.
	NB	<p>Réaction facile avec les alcools tertiaires, difficile avec les alcools secondaires et TRES DIFFICILE avec les alcools primaires.</p> <p>Il faut IMPÉRATIVEMENT un H sur le carbone en β de la fonction alcool. Il est indiqué en gras dans le schéma de l'alcool.</p> <p>H^+ est un catalyseur : Il est régénéré en fin de réaction.</p> <p>L'alcène le plus substitué est obtenu majoritairement : Règle de Saytzeff.</p> <p>La réaction est une déshydratation (intermoléculaire).</p>
	Mécanisme réactionnel	$ \begin{array}{c} R_2 & R_1 \\ & \\ R_3 - C_\beta & - C_\alpha - O^- - H \\ & \\ H & R_4 \end{array} + H^+ \xrightleftharpoons{1^{\text{ère}} \text{ ETAPE}} \begin{array}{c} R_2 & R_1 \\ & \\ R_3 - C_\beta & - C_\alpha - O^+ - H \\ & \\ H & R_4 \end{array} \xrightleftharpoons[Etape \text{ cinétiquement}]{2^{\text{ème}} \text{ ETAPE}} H_2O + \begin{array}{c} R_2 & R_1 \\ & \\ R_3 - C_\beta & - C_\alpha^+ \\ & \\ H & R_4 \end{array} \xrightleftharpoons{3^{\text{ème}} \text{ ETAPE}} \begin{array}{c} R_2 & R_1 \\ \backslash & / \\ C_\beta & = C_\alpha \\ / & \backslash \\ R_3 & R_4 \end{array} + H_2O + H^+ $

2.3.2. L'estérification.

Réaction n°5	Réaction	Substitution nucléophile = Addition Nucléophile suivie du Départ du Nucléofuge (ANDN)	
	Bilan	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array} + \text{R}_2\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{SO}_4} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1-\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}-\text{R}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{O} $	
	Réactifs	Alcool : R ₂ OH	
	NB	Réaction équilibrée	
		Réaction totale en :	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ utilisant un large excès d'alcool (par exemple comme solvant) ▪ éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation 			
L'emploi d'un catalyseur comme H ₂ SO ₄ (c'est-à-dire H ⁺) est <u>indispensable</u> .			
La réaction peut être intramoléculaire (fonctions acide carboxylique et alcool sur la même molécule à condition de former un cycle à 5 ou 6 atomes.			
Mécanisme réactionnel	 <p>The mechanism shows the following steps:</p> <ol style="list-style-type: none"> Acide carboxylique + H⁺ → Protonated carbonyl intermediate. Addition nucléophile: R₂OH attacks the carbonyl carbon, forming a tetrahedral intermediate. Départ du nucléofuge: The protonated hydroxyl group leaves as H₂O, regenerating the carbonyl group and releasing H⁺. 		

2.4. Oxydation.

2.4.1. D'un alcool primaire.

Réaction n°7	1^{er} réactif	CrO₃/H₂SO₄ (réactif de Jones)
		Oxydants forts
	Bilan	 <p>Alcool primaire → Acide carboxylique</p>
	IR*	<p>Aldéhyde</p>  <p>* : IR = Intermédiaire réactionnel.</p>
	2^{ème} réactif	PCC (chlorochromate de pyridinium)
	Bilan	 <p>Alcool primaire → Aldéhyde</p>
IR*	Aucun * : IR = Intermédiaire réactionnel.	

