

CHAPITRE VII

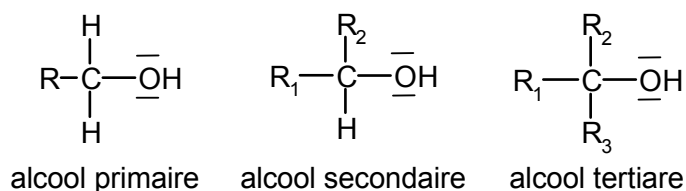
LES ALCOOLS

Les alcools sont des composés dans lesquels un groupement hydroxyle (OH) est lié à un carbone saturé (carbone sp^3). Leur formule est $R-\bar{O}H$. Lorsque le groupement OH est lié à un cycle benzénique (carbone sp^2), il s'agit de phénol.

Les thiols ($R-\bar{S}H$) encore appelés mercaptans, et les thioéthers ($R-\bar{S}-R'$) sont respectivement analogues des alcools et des éthers. Ici, un atome de soufre remplace l'atome d'oxygène. Les thiols sont surtout reconnus pour leur odeur très nauséabonde.

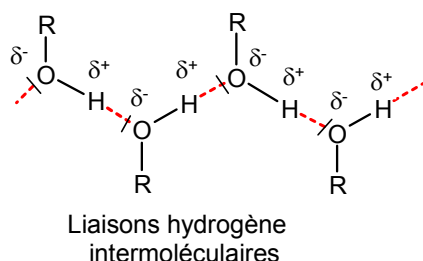
1. Classe des alcools

Selon que l'atome de carbone portant le groupement caractéristique OH est lié à un, deux ou trois atomes de carbones, l'alcool est qualifié de primaire, secondaire ou tertiaire.



2. Propriétés physiques des alcools

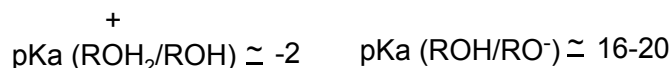
Les températures d'ébullition des alcools sont beaucoup plus élevées que celles des hydrocarbures correspondants. Cela est dû à des liaisons hydrogène intermoléculaires. Elles résultent de la forte polarisation de la liaison O-H.



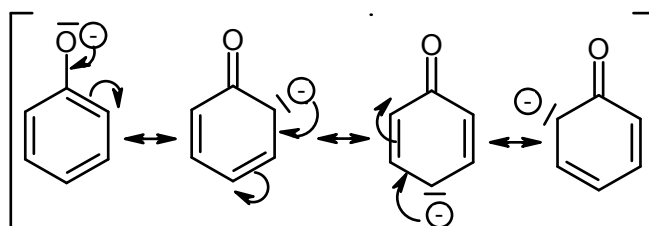
Les alcools légers sont miscibles avec l'eau et avec de nombreux solvants organiques. L'éthanol est miscible à l'eau en toute proportion. L'éthanol et le méthanol dissolvent également assez bien certains composés ioniques. Comme ils sont miscibles à de nombreux composés organiques, on les utilise fréquemment en synthèse organique comme solvants, ce sont de bons solvants protiques polaires.

3. Propriétés acido-basiques des alcools

Les alcools sont des composés amphotères, ils sont à la fois acides et bases.



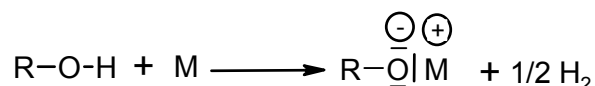
Les alcoolates sont donc des bases fortes. Les phénols ($pK_a \simeq 10,0$) sont plus acides que les alcools car leurs bases conjuguées les phénolates sont stabilisées par les effets mésomères du cycle aromatique.



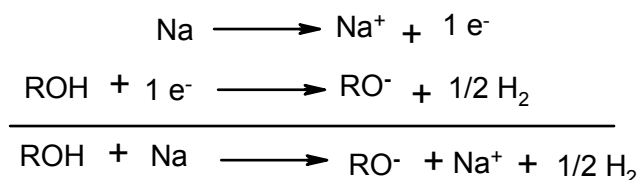
Stabilisation de l'anion phénolate par mésomérie

3.1. Préparation des alcoolates

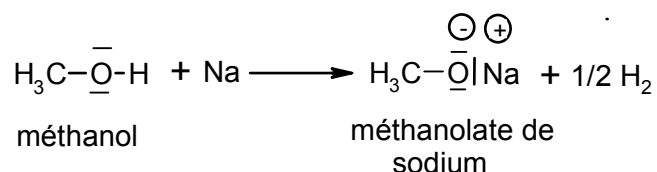
3.1.1. Par action des métaux alcalins (M = Li, Na, K...) (Réaction d'oxydoréduction)



L'équation bilan d'oxydoréduction est :

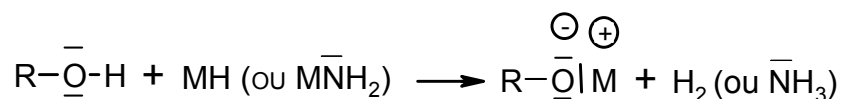


Exemple :

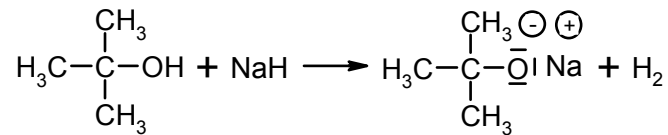


3.1.2. Par action des bases (Réaction acido-basique)

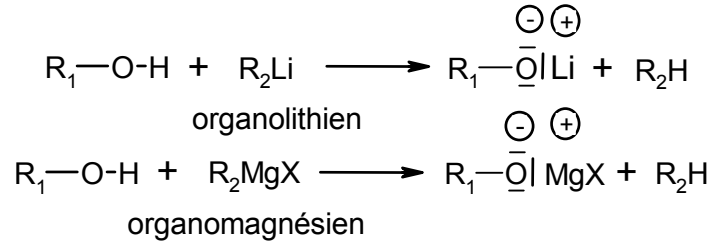
La déprotonation quantitative des alcools est réalisée par des bases fortes telles que les hydrures alcalins, ou les amidures [il faut que $pK_a(\text{BH}/\text{B}^-) > pK_a(\text{ROH}/\text{RO}^-)$, règle gamma].



Exemple :

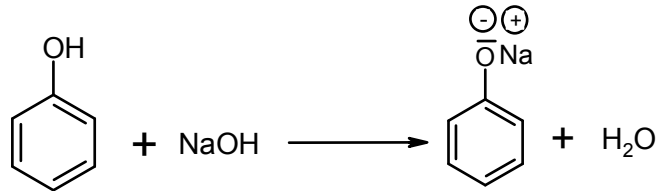


3.1.3. Par action des organométalliques (Réaction acido-basique)



3.2. Préparation des phénolates

Les phénolates peuvent être préparés en solution aqueuse ($\text{pK}_a(\text{PhOH}/\text{PhO}^-)=10,0$)

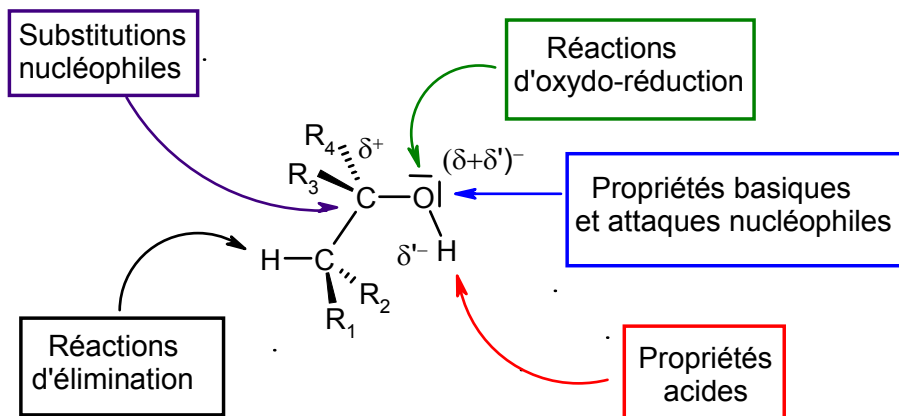


4. Réactivité des alcools

Les alcools possèdent deux caractéristiques réactionnelles importantes :

- Les liaisons **C–O** et **O–H** sont très polarisées à cause de la grande électronégativité de l'atome d'oxygène.
- L'atome d'oxygène possède deux doublets d'électrons libres.

La liaison **C–O** est polarisée et le carbone peut subir les mêmes réactions que les dérivés halogénés : **SN1**, **SN2**, **E1** et **E2**.



Présentation générale de la réactivité des alcools

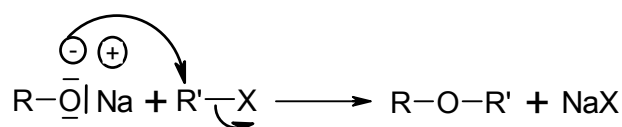
4.1. Propriétés nucléophile des alcoolates et des alcools

4.1.1. Préparation des éthers

L'atome d'oxygène des alcools n'est pas suffisamment nucléophile pour déplacer directement des nucléofuges moyens. Un moyen d'exalter la réactivité nucléophile de l'oxygène est d'utiliser l'anion alcoolate.

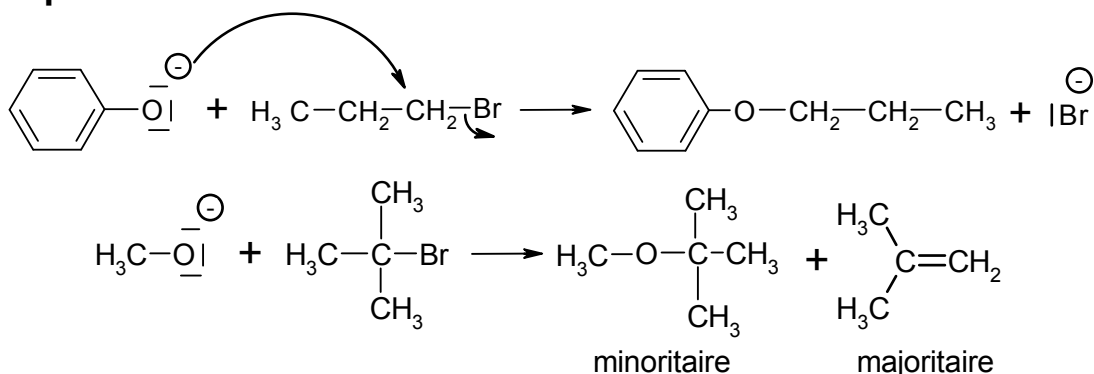
4.1.1.1. Réaction de Williamson intermoléculaire

Les alcoolates peu encombrés sont de bons nucléophiles et peuvent réagir selon une réaction SN2 sur les dérivés halogénés pour former les éthers.

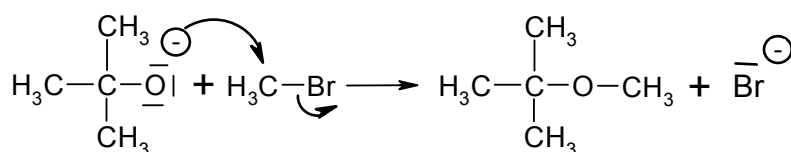


Lorsque le dérivé halogéné est secondaire ou tertiaire, on observe préférentiellement la réaction compétitive d'élimination plutôt que la substitution nucléophile. Elle met en jeu le caractère basique plutôt que nucléophile de l'alcoolate.

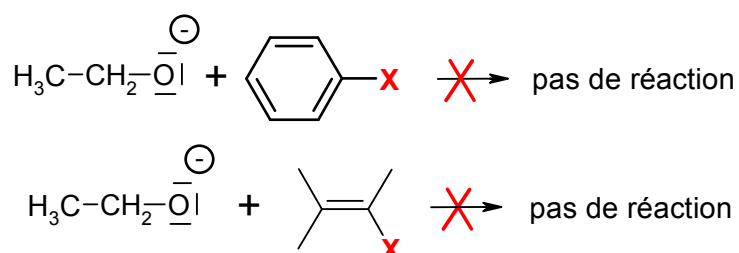
Exemples :



La synthèse du méthyltertiobutyléther (MTBE) est possible en utilisant comme substrat le bromométhane et comme réactif l'anion 2,2-diméthylpropanolate.

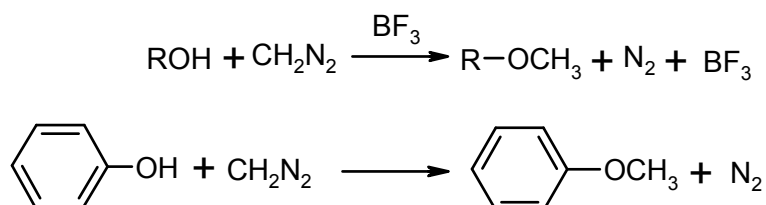


Rappel: Les halogénobenzènes et les halogénures vinyliques ne réagissent pas avec les alcoolates (**pas de SN2**)

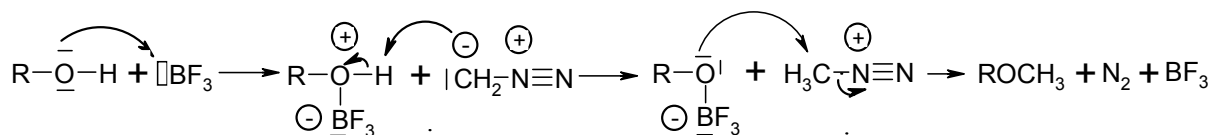


4.1.1.3. Réaction avec le diazométhane (CH₂N₂)

Les alcools peuvent être transformés en éther méthylique par réaction avec le diazométhane. Les phénols réagissent spontanément tandis que les alcools aliphatiques nécessitent la présence d'un acide de Lewis (BF₃) pour renforcer leurs acidités.



4.1.1.3.1. Mécanisme de la réaction

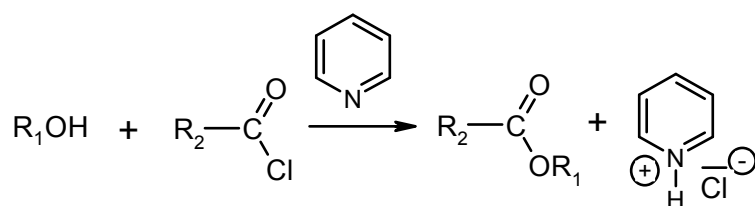


4.1.2. Comportement nucléophiles des alcools

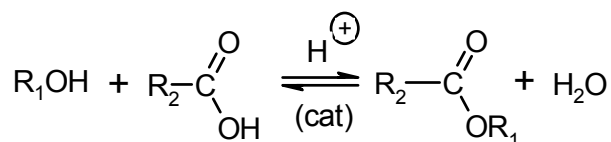
4.1.2.1. Acylation-Formation d'esters (cf Acides carboxyliques)

Une réaction d'acylation consiste formellement à substituer l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle (OH) par un groupement acyle (R-CO). On peut y parvenir en effectuant la réaction entre l'alcool et l'acide carboxylique ou l'un de ses dérivés : l'halogénure d'acyle ou l'anhydride carboxylique.

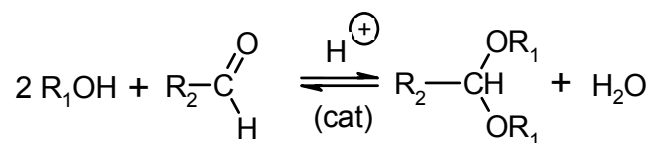
4.1.2.1.1. Acylation par un chlorure d'acyle ou un anhydride



4.1.2.1.2. Acylation par un acide carboxylique-Estérification de Fischer



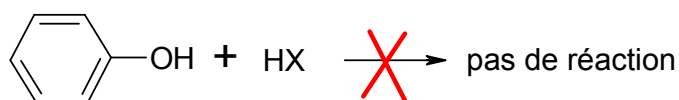
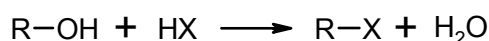
4.1.2.2. Formation des acétals (cf Aldéhydes et cétones)



4.2. Halogénéation des alcools

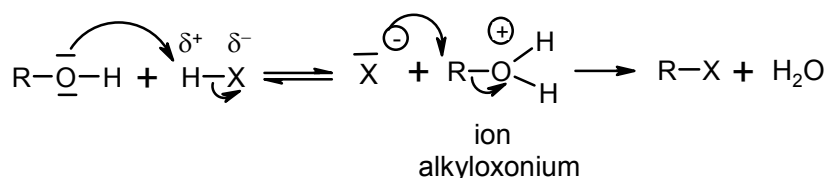
4.2.1. Par les hydracides

Les alcools manifestent leur activité électrophile en milieu suffisamment acide. En effet le groupement hydroxyle se protone dans ce milieu créant ainsi un meilleur groupe partant, l'eau. Les phénols ne réagissent pas avec les hydracides.

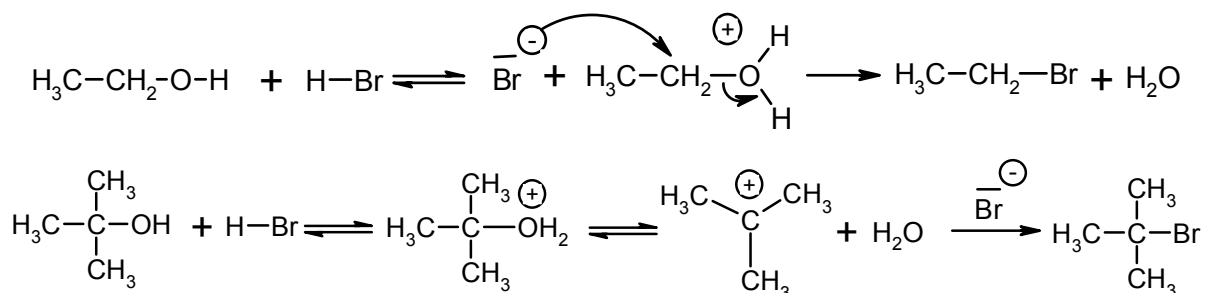


4.2.1.1. Mécanisme de la réaction

Les alcools primaires réagissent en SN2 tandis que les alcools tertiaires réagissent en SN1. En général ce sont les dérivés bromés que l'on prépare.

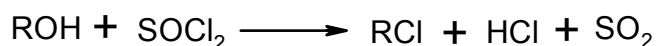
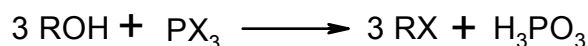


Exemples :

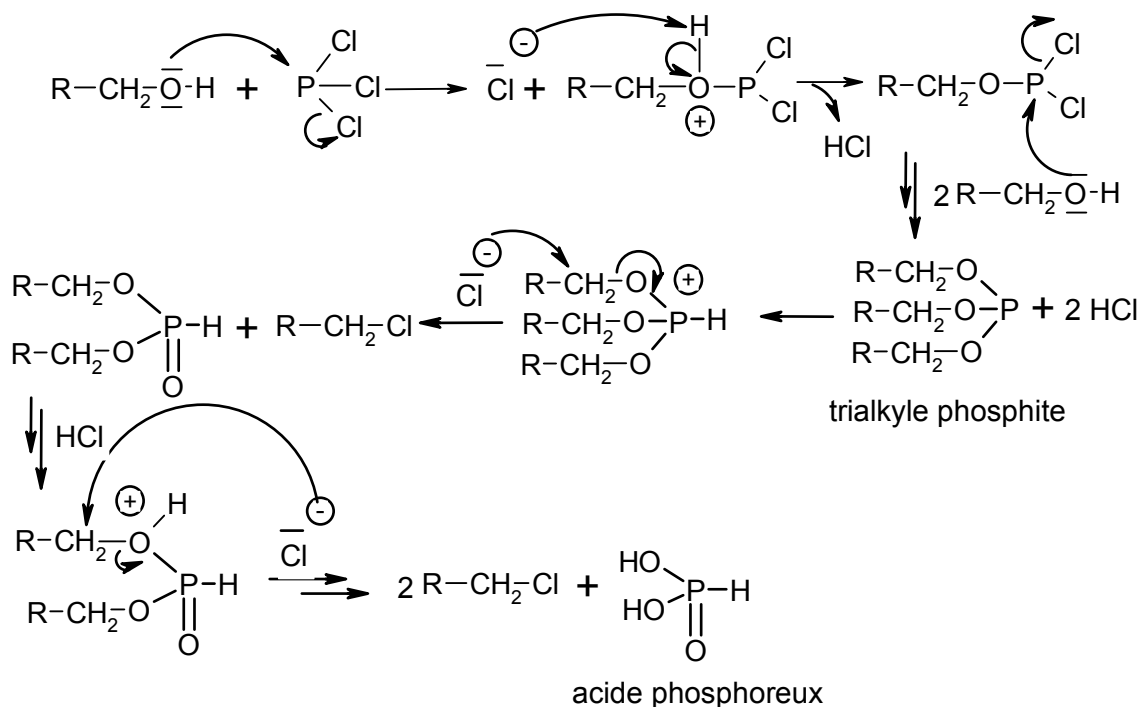


4.2.2. Par des réactifs inorganiques

Les alcools primaires et secondaires (moins facile), peuvent être halogénés selon un mécanisme SN2 par des halogénures de phosphore tels que PCl₃, PCl₅ et PBr₃ ou par le chlorure de thionyle (SOCl₂).



4.2.2.1. Mécanismes d'halogénéation par PX_3

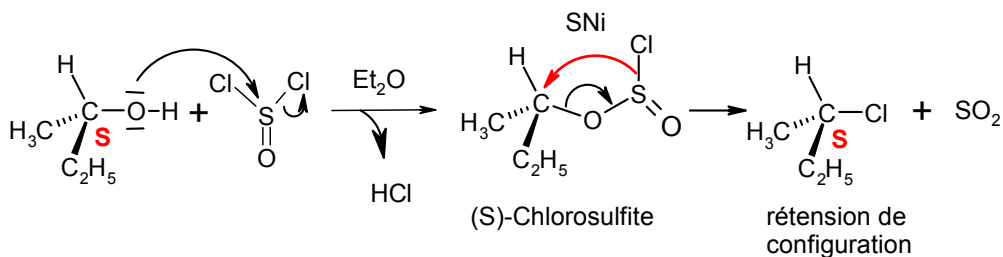


4.2.2.2. Mécanisme d'halogénéation par SOCl_2

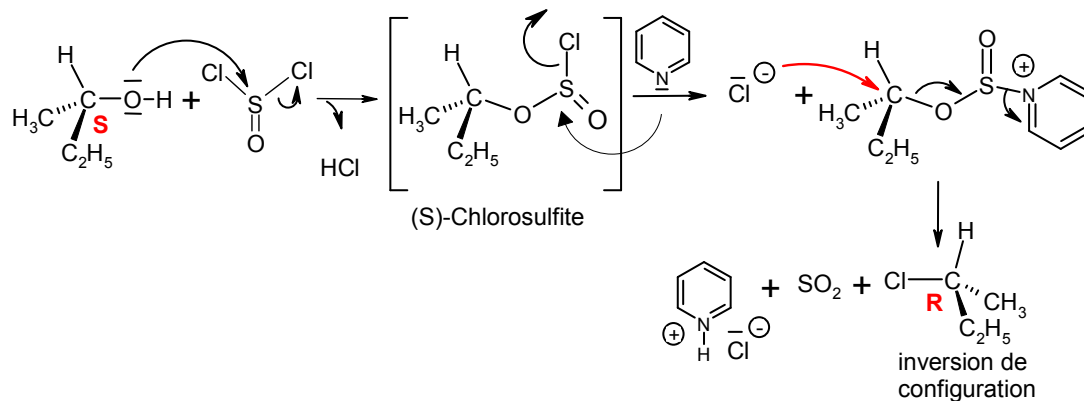
4.2.2.2.1. Stéréochimie de la réaction

La réaction est souvent conduite en présence d'une amine tertiaire comme la pyridine ou la triéthyle amine pour piéger HCl formé. Lorsqu'elle est effectuée en présence de pyridine sur un carbone asymétrique, on a une inversion de configuration (inversion de Walden). Dans le diéthyl éther ou le dioxane le produit est obtenu avec rétention de configuration (S_{Ni}).

- Dans le diéthyléther ou le dioxane



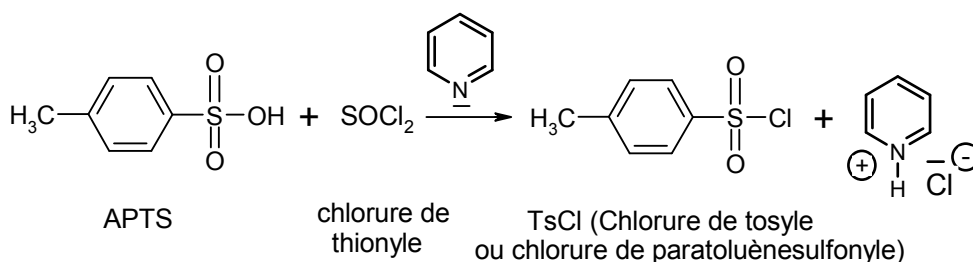
- En présence de pyridine



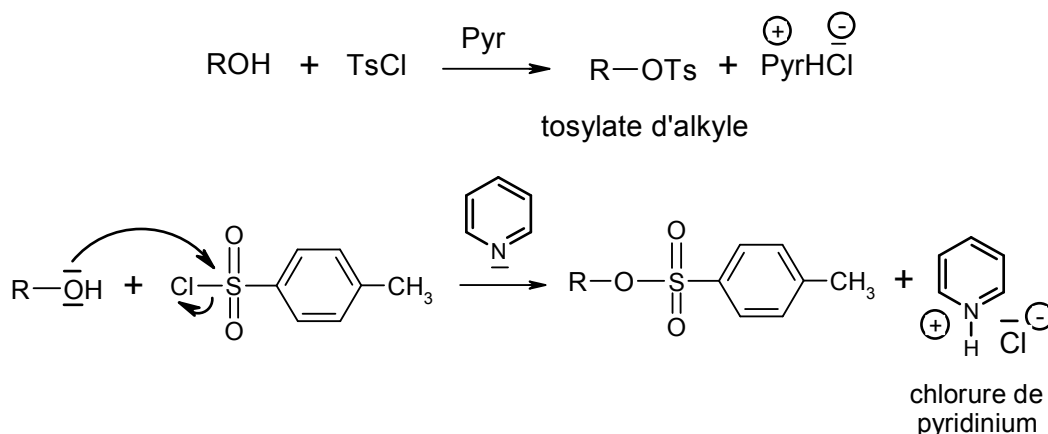
4.3. Activation électrophile des alcools

Dans la pratique, on améliore le caractère nucléofuge du groupe hydroxyle par l'utilisation de réactifs spécifiques. En particulier le chlorure de paratoluènesulfonyle (TsCl) qui est un dérivé de l'acide paratoluènesulfonique (APTS). L'anion tosylate (TsO^-) (base conjuguée de l'APTS) est un bon groupe partant.

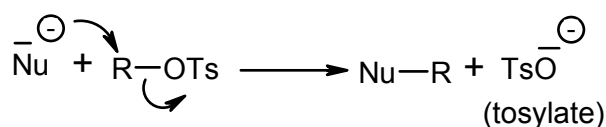
- **Préparation de TsCl**



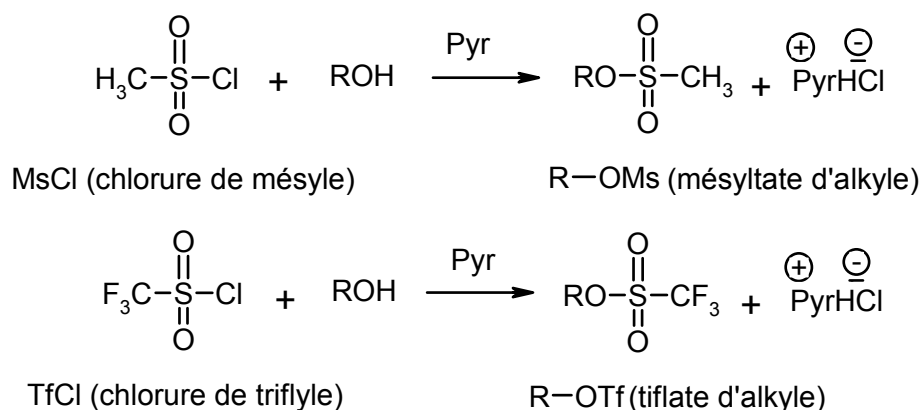
- **Activation de l'alcool**



- **Attaque du nucléophile selon SN2**

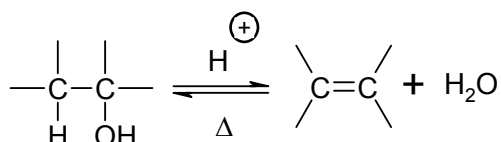


D'autres chlorures d'acides sulfoniques sont utilisés pour activer les alcools :



4.4. Déshydratation des alcools

4.4.1. Déshydratation intramoléculaire-Formation des alcènes



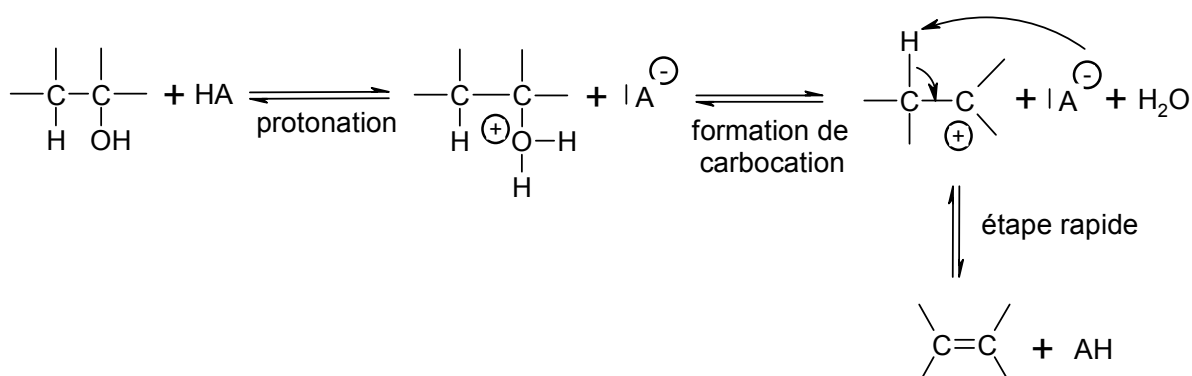
On peut considérer que la déshydratation d'un alcool est la réaction inverse de l'hydratation acido-catalysée d'un alcène.

Le chauffage des alcools en milieu acide concentré (H_2SO_4 ou mieux H_3PO_4) produit des dérivés éthyléniques par élimination d'une molécule d'eau. On peut également utiliser des acides de Lewis tels que AlCl_3 , ZnCl_2 ou BF_3 comme catalyseurs de déshydratation. La réaction est d'autant plus facile que la classe de l'alcool est plus élevée. Il s'agit d'un mécanisme **E1**, ce qui implique la compétition de la réaction de substitution **SN1**.

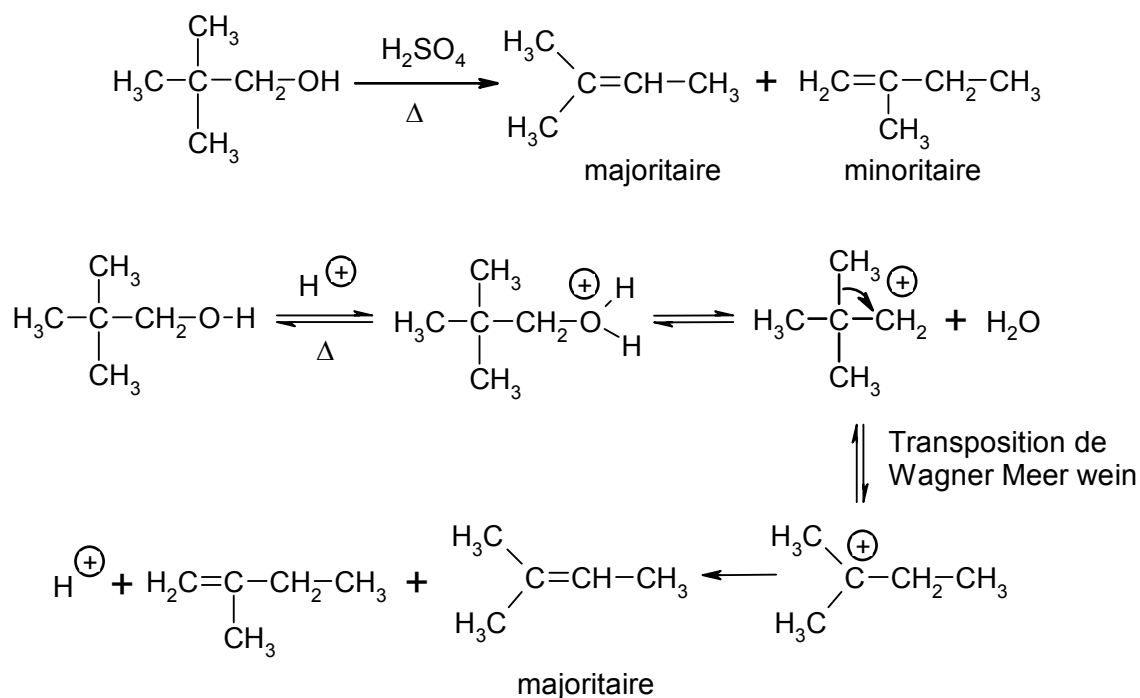
4.4.1.1. Régiosélectivité de la réaction

Les éliminations impliquant les alcools sont le plus souvent sous contrôle thermodynamique. On obtient majoritairement à l'équilibre le composé éthylénique le plus stable à savoir le plus substitué (**règle de Zaitsev**).

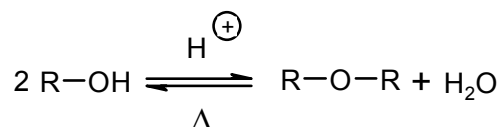
4.4.1.2. Mécanisme de la réaction



Exemple :

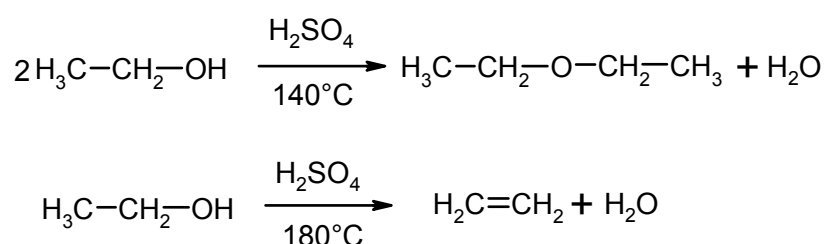


4.4.2. Déshydratation intermoléculaire-Formation des éthers

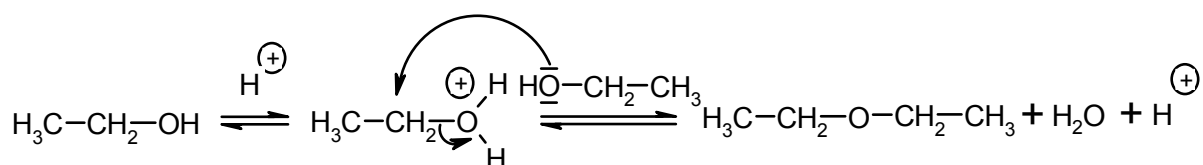


Les éthers symétriques peuvent être synthétisés en milieu acide par élimination d'eau entre deux molécules d'alcool. Les alcools secondaires et tertiaires ont plutôt tendance à subir une élimination E1 alors que les alcools primaires ont tendance à former un éther. La déshydratation intermoléculaire nécessite des conditions plus douces.

Exemple :



4.4.2.1. Mécanisme de la réaction

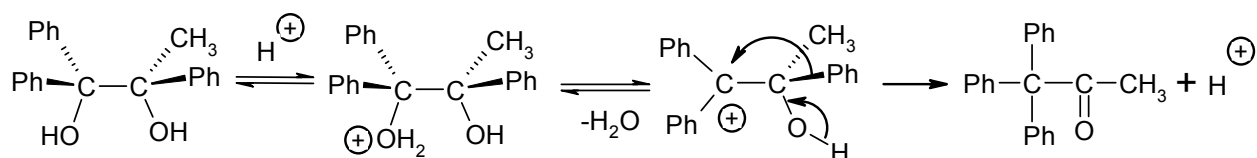


4.4.3. Cas des diols 1,2-Transposition pinacolique

Les diols 1,2 se déshydratent en se réarrangeant en aldéhydes ou cétones :

- Le carbocation le plus stable se forme plus rapidement
- L'aptitude migratoire des groupements est : Ph > H > R (alkyle)

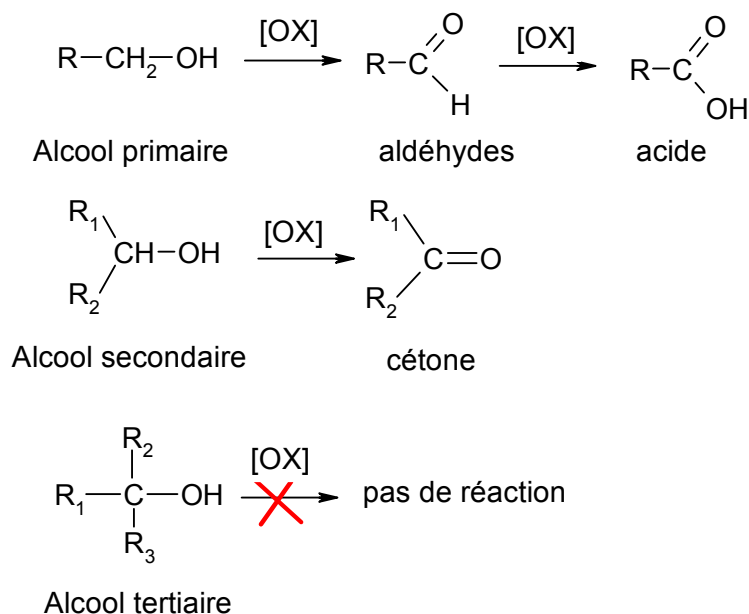
Exemple :



4.5. Oxydation ménagée des alcools

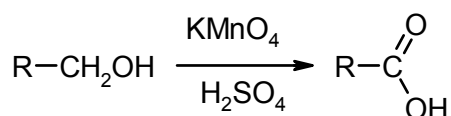
Une oxydation d'une espèce organique est dite ménagée si elle ne modifie pas le squelette carboné de la molécule.

4.5.1. Schéma général d'oxydation des alcools

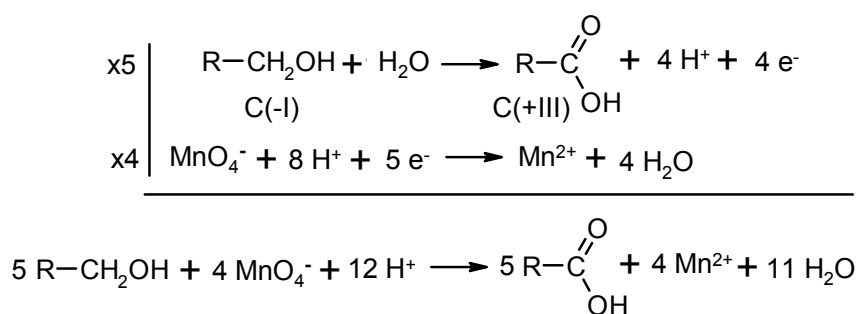


4.5.2. Oxydation par le permanganate de potassium (KMnO₄)

Le permanganate de potassium est un oxydant puissant, peu sélectif et oxyde d'autres fonctions.



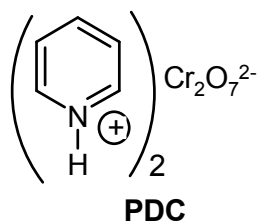
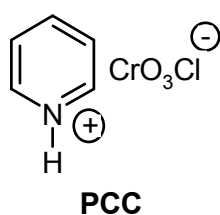
L'équation bilan d'oxydoréduction est :



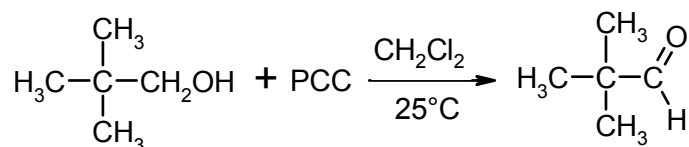
4.5.3. Oxydation par les dérivés du chrome

Les dérivés du Cr(VI) sont souvent utilisés. Les alcools primaires sont oxydés en aldéhydes puis en acides carboxyliques par le réactif de **Jones** (CrO₃, H₂SO₄ ou Na₂Cr₂O₇, H₂SO₄), Les alcools secondaires en cétones. Pour s'arrêter au stade aldéhyde on opère dans des conditions plus douces en utilisant le réactif de **Collins** (CrO₃(pyridine)₂ dans le dichlorométhane) ou de **Sarrett**. A noter que les composés du chrome sont toxiques et polluants donc de moins en moins utilisés.

Il existe de nombreuses autres méthodes pour oxyder un alcool primaire en aldéhyde : réaction de **Swern**, réaction de **Mofatt**, réaction de **Dess-Martin**, le **PCC** (chlorochromate de pyridinium), le **PDC** (dichromate de pyridinium),.....

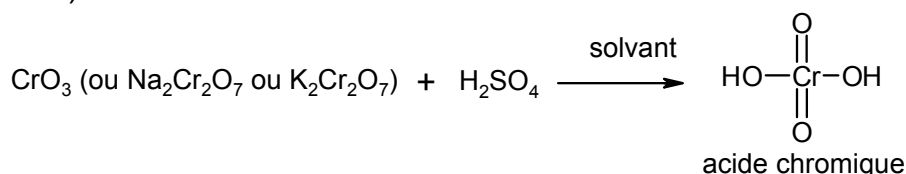


Exemple :

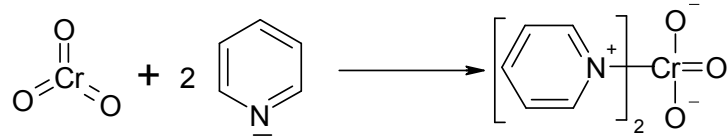


4.5.3.1. Préparation des différents réactifs

- **Réactif de Jones** (on utilise l'acide acétique, l'acétone ou l'eau comme solvant)



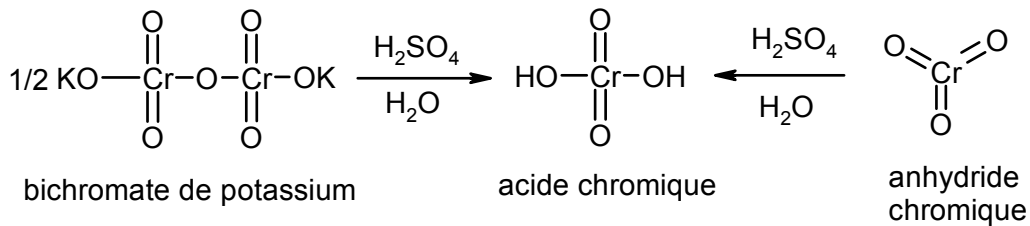
- **Réactif de Collins** : Le réactif de Collins CrO₃(pyridine)₂ est un complexe de trioxyde de chrome (CrO₃) et de pyridine dans le dichlorométhane comme solvant.



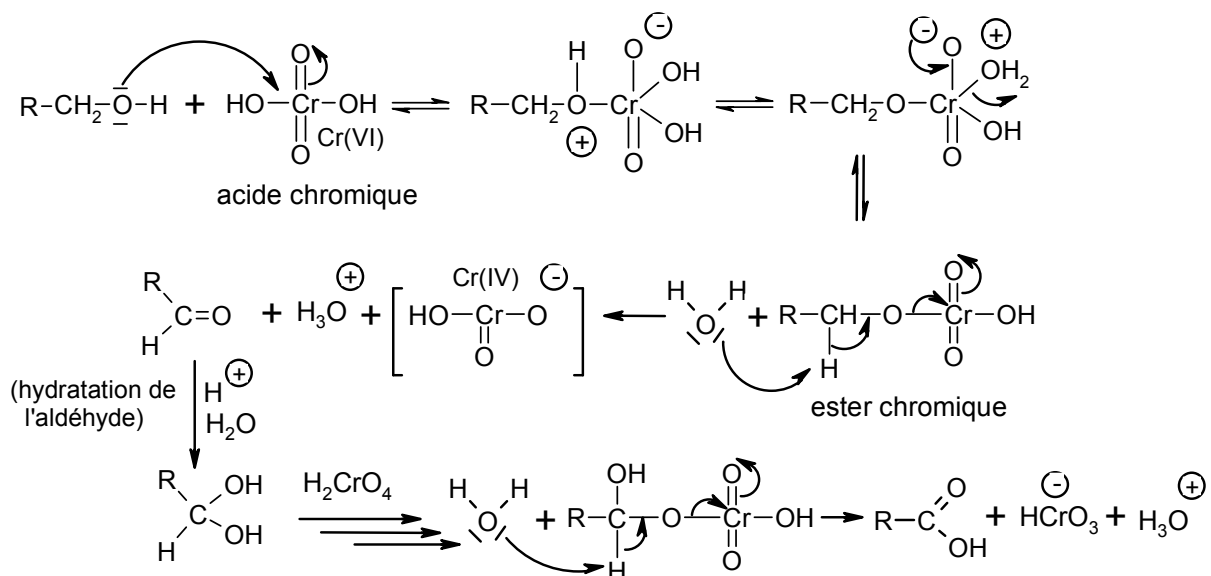
- **Réactif de Sarrett** (même condition que Collins avec un excès de pyridine).

4.5.3.2. Mécanisme de la réaction

L'agent oxydant qui intervient dans cette réaction est l'acide chromique formé in situ par action de l'acide sulfurique sur le dichromate de potassium ou sur l'anhydride chromique.



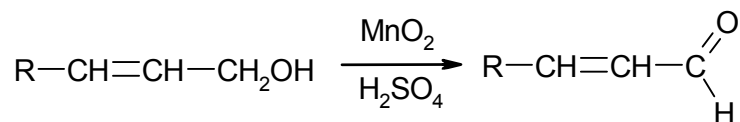
L'acide chromique réagit ensuite avec l'alcool pour donner l'ester chromique

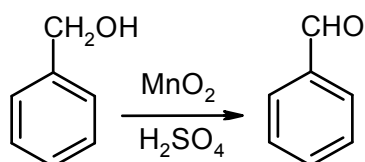


On remarque que pour obtenir l'acide, il faut passer par l'hydratation de l'aldéhyde en milieu acide.

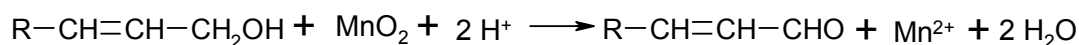
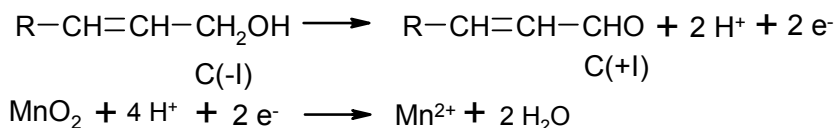
4.5.4. Oxydation par MnO_2

Les alcools allyliques et benzyliques peuvent être oxydés sélectivement en aldéhydes par MnO_2 qui est un oxydant doux :





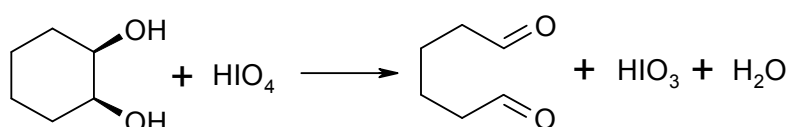
L'équation bilan d'oxydoréduction est :



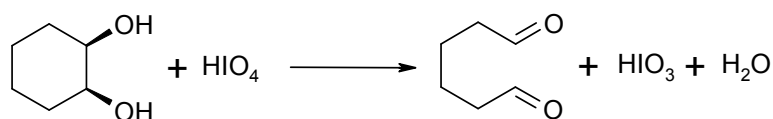
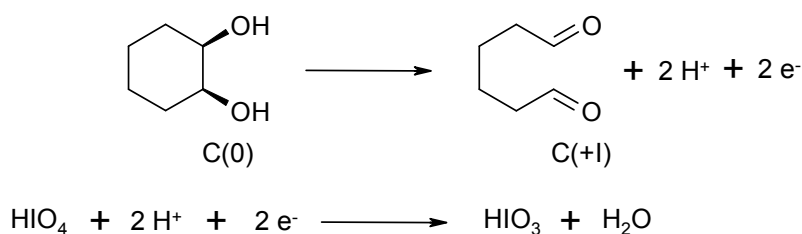
5. Cas des diols 1,2-Oxydation avec coupure de la liaison C-C (Clivage oxydant)

5.1. Réaction de Malaprade

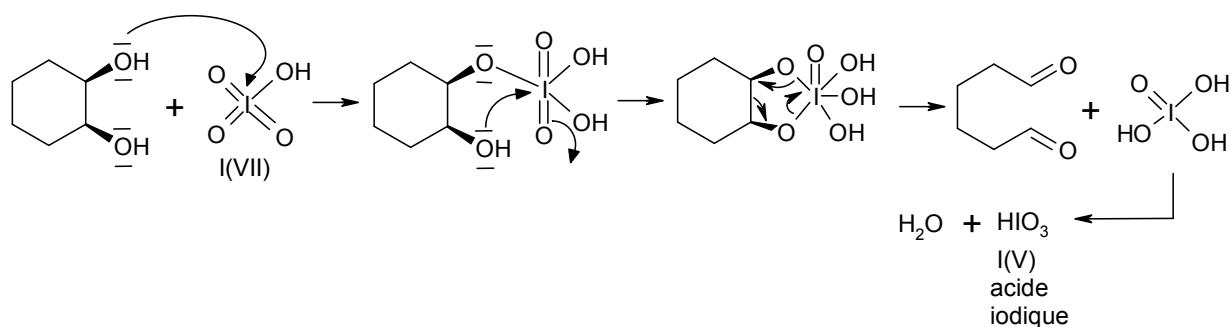
L'acide périodique (HIO_4) ou son sel le périodate de sodium (NaIO_4) oxydent les diols vicinaux en dérivés carbonylés, avec rupture de la liaison C-C.



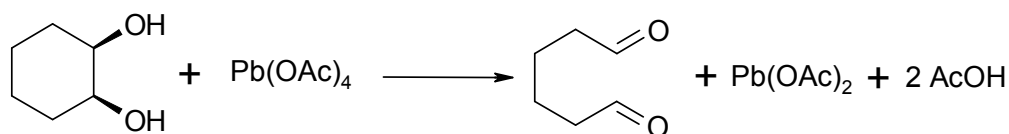
L'équation bilan d'oxydoréduction est :



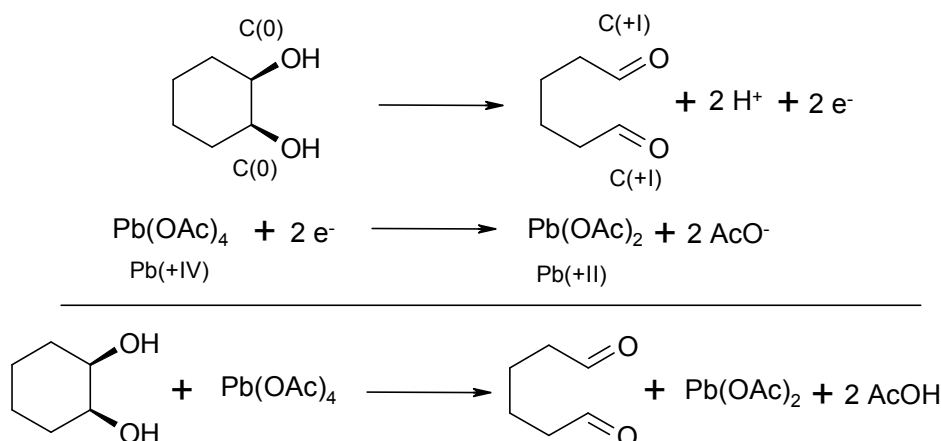
5.1.2. Mécanisme de la réaction



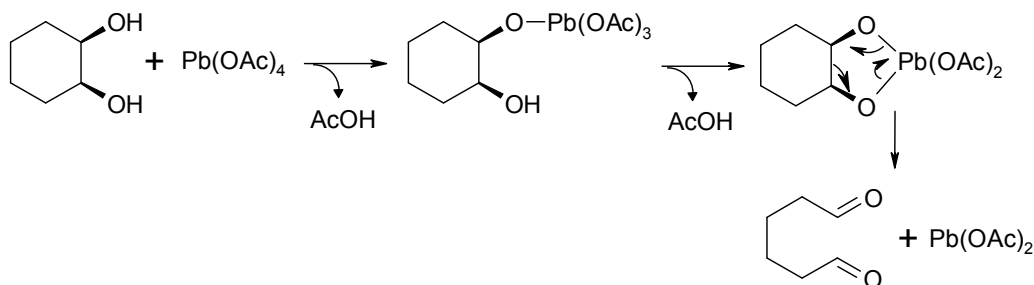
5.2. Oxydation par le tétracétate de plomb (Pb(OAc)₄)



L'équation bilan d'oxydoréduction est :



5.2.2. Mécanisme de la réaction



Remarque

Cette méthode marche bien sur les cycles dans le cas des diols cis et trans alors que HIO₄ ne marche que dans le cas des diols cis (car il y a formation d'un cycle avec l'iode).

5.3. Oxydation de Lemieux-Jonhson

On peut également utiliser l'ion periodate (IO₄⁻) comme co-oxydant lors de la dihydroxylation. Celui-ci permet à la fois la réoxydation de l'osmium et la poursuite de l'oxydation du diol par coupure oxydante. Il est donc possible de passer directement d'un alcène à deux groupements carbonyle par **clivage oxydant** en utilisant le système OsO₄ cat et NaIO₄.

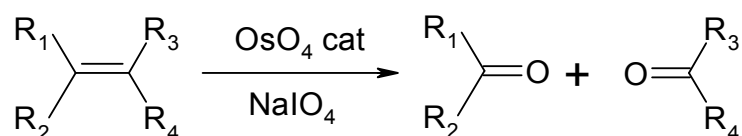
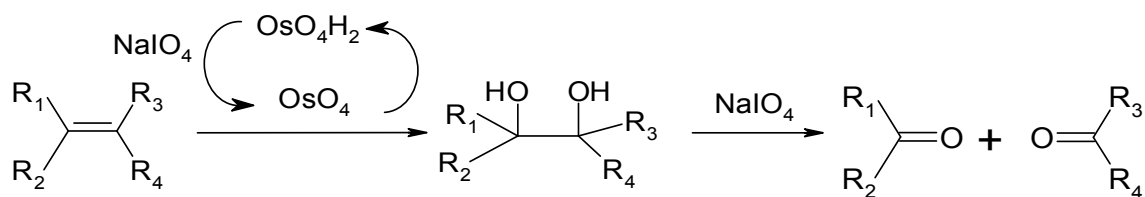


Schéma de la séquence de dihydroxylation suivie de coupure :



6. Réarrangements sigmatropiques

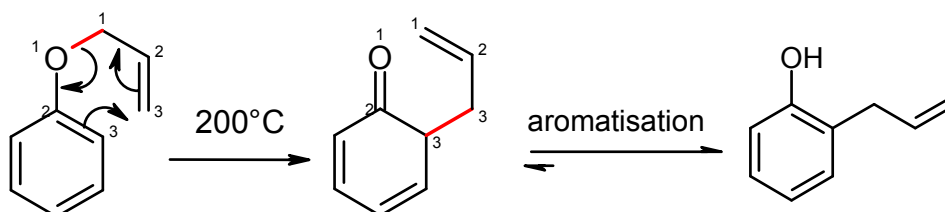
Une sigmatropie est la migration d'une liaison σ le long d'un système π . Un tel réarrangement ne peut pas avoir lieu sur un alcane, car ce dernier ne possède pas de liaison π . À noter que cette liaison π peut provenir d'une double liaison, d'une fonction carbonyle, etc.....

6.1. Nomenclature

On établit une numérotation des deux côtés de la liaison σ qui va rompre, puis on attribue les valeurs n et m à la position qu'elle va occuper après migration. On parle alors de réarrangement sigmatropique de type $[n, m]$.

6.2. Réarrangement de Claisen

Par simple chauffage, les éthers d'allyle et de phényle se réarrangent selon un mécanisme concerté. On obtient un ortho-allylphénol. C'est une sigmatropie de type $[3,3]$.



6.3. Réarrangement de Cope

Il concerne les éthers de vinyle et d'allyle. Par simple chauffage, ils se réarrangent aussi selon une sigmatropie de type $[3,3]$

