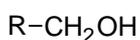


LES ALCOOLS

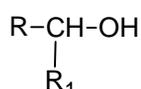
1. Structure et nomenclature

1.1 Structure

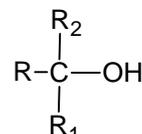
Les alcools sont caractérisés par la présence d'un groupe hydroxyle OH. On les note R-OH. Il existe trois classes d'alcools.



alcool primaire

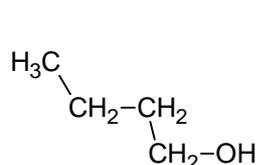


alcool secondaire

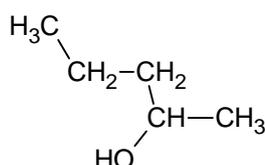


alcool tertiaire

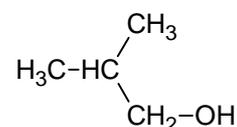
1.2 Nomenclature



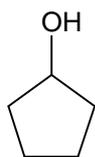
butan-1-ol



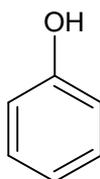
pentan-2-ol



2-méthylpropan-1-ol



cyclopentanol



phénol

2. Réactivité chimique

Les liaisons C-O et O-H, grâce à leur polarité (et aux doublets libres de O) seront très réactives. La polarité de la liaison O-H entrainera des réactions acido-basiques et de substitutions nucléophiles tandis que la polarité de la liaison C-O entrainera des réactions de déshydratation et d'oxydation.

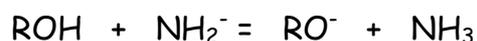
2.1 Propriétés acido-basiques

a) Propriétés acides

Les alcools sont des acides plus faibles que l'eau c'est-à-dire indifférents dans l'eau. ($pK_a > 14$). L'acidité des alcools diminue lorsque la classe augmente. On considère donc le couple acide base suivant : ROH (alcool)/ RO⁻ (alcoolate)

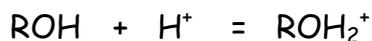


Le caractère acide des alcools ne se manifeste qu'en utilisant une base plus forte que l'alcoolate comme l'amidure de sodium.

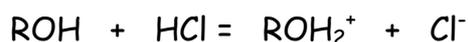


b) Propriétés basiques

Les alcools sont des bases plus faibles que l'eau, c'est-à-dire indifférentes dans l'eau. ($pK_a < 0$). La basicité des alcools diminue lorsque la classe augmente. On considère donc le couple acide base suivant : RO^+H_2 (ion alkyloxonium)/ ROH (alcool)



Le caractère basique des alcools ne se manifeste qu'en utilisant un acide fort comme le chlorure d'hydrogène HCl anhydre.

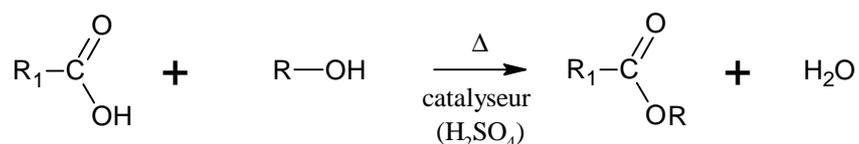


2.2 Réactions nucléophiles : formation des esters

a) Action des acides carboxyliques

- Aspect expérimental : On utilise un catalyseur acide (H_2SO_4) un chauffage modéré (60 à 100° C). La réaction est lente, réversible et athermique.

- L'équation bilan s'écrit :

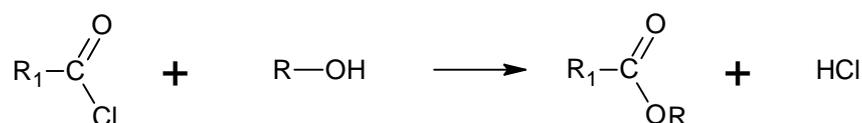


b) Action des chlorures d'acyle $RCOCl$ et des anhydrides d'acide $R(CO)O(OC)R$

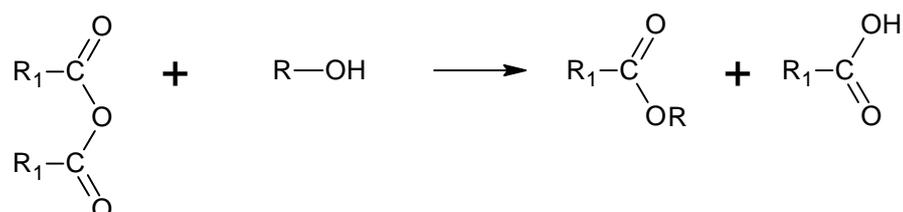
- Aspect expérimental : La réaction se déroule à froid et sans catalyseur. La réaction est totale.

- L'équation bilan s'écrit :

Action des chlorures d'acyle



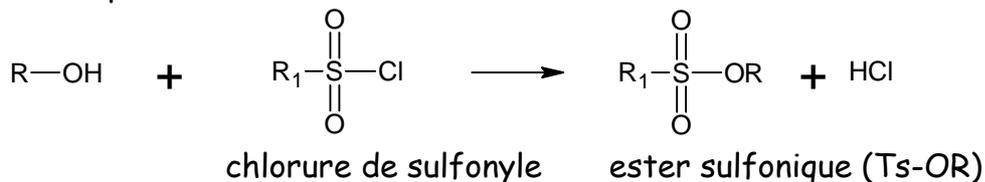
Action des anhydrides d'acides



c) Formation des esters sulfoniques : action des chlorures de sulfonyle sur les alcools

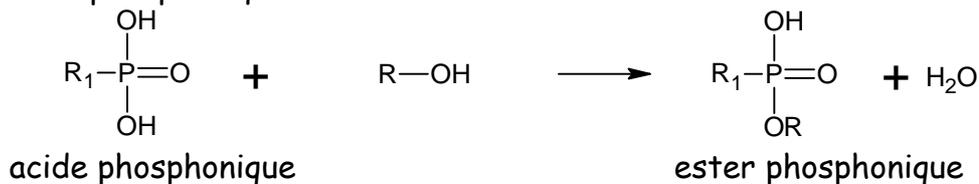
- Aspect expérimental : La réaction est réalisée dans un solvant basique (pyridine ou triéthylamine) pour neutraliser HCl formé.

- L'équation-bilan s'écrit :



Cela permet l'activation d'un alcool en ester sulfonique pour transformer un mauvais groupe partant (-OH) en un excellent groupe partant Ts-O⁻

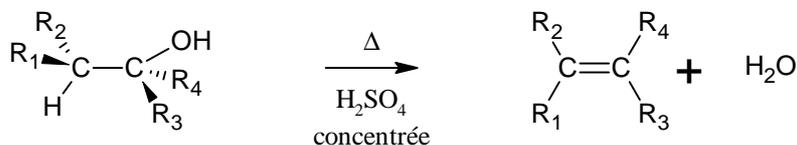
Remarque : On peut réaliser le même type de réaction avec les acides phosphoniques. Il se forme des esters phosphoniques.



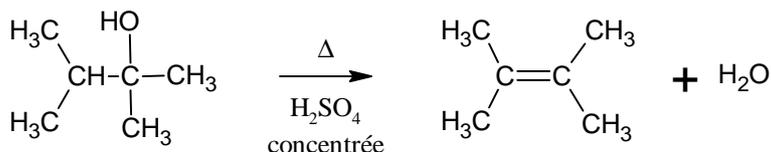
2.3 Déshydratation

- Aspect expérimental : Cette réaction met en jeu la rupture de la liaison C-OH. Cette coupure est très difficile. Pour cela, on opère par chauffage en milieu acide sulfurique concentré. On obtient des alcènes

- L'équation bilan s'écrit :



Exemple :



La double liaison se forme suivant la règle de Zaitsev, avec le carbone le plus substitué. (L'hydrogène s'élimine du carbone le moins hydrogéné, on enlève l'hydrogène du carbone où il y en a le moins). C'est une β-élimination.

2.4 Oxydations

Les alcools primaires et secondaires ont un caractère réducteur et sont donc facilement oxydables de façon ménagée. L'oxydation ménagée n'est pas possible pour les alcools tertiaires. Ces oxydations constituent un test pour différencier les trois classes d'alcools.

a) Oxydation des alcools primaires

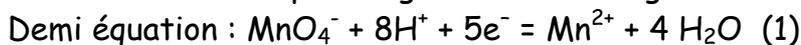
- Aspect expérimental : On réalise les réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse, par exemple avec le permanganate de potassium (K⁺ + MnO₄⁻) ou le

dichromate de potassium ($K^+ + Cr_2O_7^{2-}$) en milieu acide. L'alcool primaire s'oxyde en aldéhyde ou en acide carboxylique (suivant que l'oxydant est en excès ou en défaut).

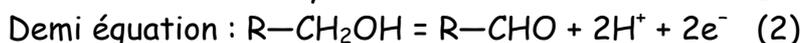
- L'équation bilan s'écrit (oxydant en défaut) :

Les couples oxydant /réducteur présents sont :

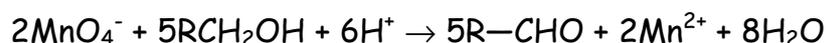
- Ion permanganate / ion manganèse : MnO_4^- / Mn^{2+}



- Aldéhyde / alcool : $R-CHO / R-CH_2OH$



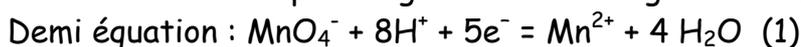
L'addition membre à membre (2(1) + 5(2)) donne l'équation d'oxydation de l'alcool en aldéhyde :



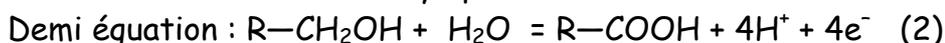
- L'équation bilan s'écrit (oxydant en excès) :

Les couples oxydant /réducteur présents sont :

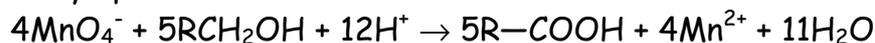
- Ion permanganate / ion manganèse : MnO_4^- / Mn^{2+}



- Acide carboxylique / alcool : $R-COOH / R-CH_2OH$



L'addition membre à membre (4(1) + 5(2)) donne l'équation d'oxydation de l'alcool en acide carboxylique :



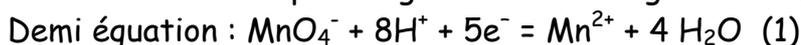
b) Oxydation des alcools secondaires

- Aspect expérimental : On réalise les réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse, par exemple avec le permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$) ou le dichromate de potassium ($K^+ + Cr_2O_7^{2-}$) en milieu acide. L'alcool secondaire s'oxyde en cétone.

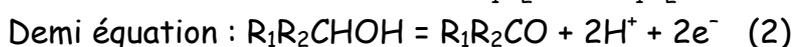
- L'équation bilan s'écrit :

Les couples oxydant /réducteur présents sont :

- Ion permanganate / ion manganèse : MnO_4^- / Mn^{2+}



- cétone / alcool : R_1R_2CO / R_1R_2CHOH



L'addition membre à membre (2(1) + 5(2)) donne l'équation d'oxydation de l'alcool en cétone :

