

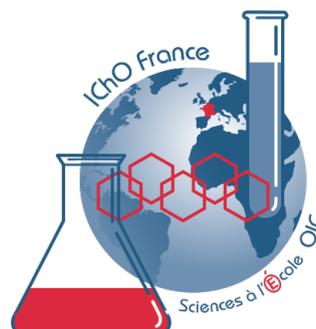
Préparation aux olympiades internationales de la chimie 2021 : ALCOOLS

Lucas HENRY
lucas.henry@normalesup.org

9 janvier 2021

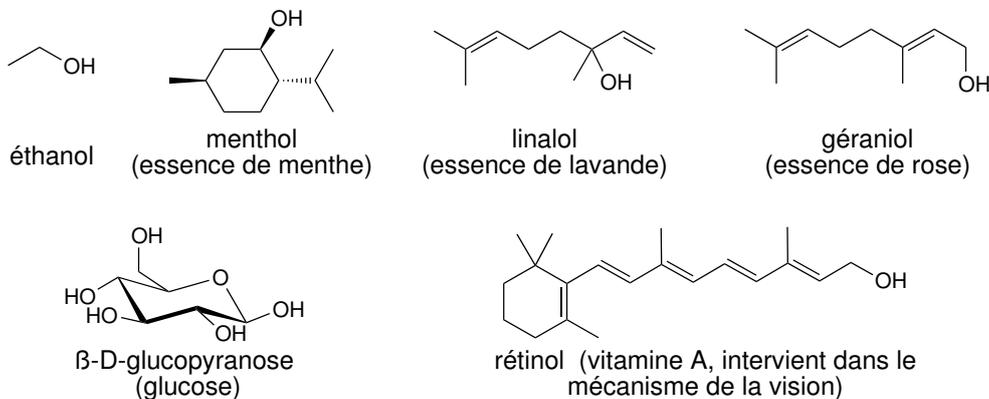
PLAN DU COURS

| | |
|--|----------|
| INTRODUCTION | 2 |
| 1 PRÉSENTATION DES ALCOOLS | 2 |
| 1.1 Structure et nomenclature | 2 |
| 1.2 Propriétés physico-chimiques | 2 |
| 1.3 Réactivité | 4 |
| 2 RÉACTIVITÉ NUCLÉOPHILE DES ALCOOLS | 4 |
| 2.1 Formations d'étheroxydes R-O-R' : synthèse de WILLIAMSON | 4 |
| 2.2 Utilisation d'éthers silylés | 5 |
| 2.3 Acétalisation-Cétalisation | 5 |
| 3 RÉACTIVITÉ ÉLECTROPHILE DES ALCOOLS | 7 |
| 3.1 Transformation en RX | 7 |
| 3.1.1 Par action de HX | 7 |
| 3.1.2 Par action du chlorure de thionyle | 7 |
| 3.2 Par action de composés phosphorés | 7 |
| 3.3 Formation d'alcènes : déshydratation intramoléculaire | 8 |
| 4 OXYDATION DES ALCOOLS | 9 |
| 4.1 Oxydations totales d'alcools | 9 |
| 4.2 Oxydations ménagées d'alcools | 9 |
| 4.3 Applications | 10 |
| CONCLUSION | 10 |



INTRODUCTION

Les alcools, de formule $R-O-H$, sont les composés les plus simples possédant dans leur structure une liaison simple entre un atome de carbone et un atome d'oxygène. Des alcools (éthanol principalement, butanol, ...) résultent de la fermentation de jus sucrés (jus de raisin, jus de betterave). Le méthanol a été obtenu par distillation sèche du bois. De nombreux alcools sont des constituants d'essences végétales. Le groupe hydroxyle OH est présent dans la structure des sucres (exemple : le glucose). Les alcools peuvent être utilisés comme solvants ou comme réactifs en synthèse.



1 PRÉSENTATION DES ALCOOLS

1.1 Structure et nomenclature

Dans un alcool, le groupe hydroxyle $O-H$ est lié à un atome de **carbone tétragonal**, lui-même lié à des atomes de carbone ou d'hydrogène. La structure d'un alcool aliphatique, de formule brute $C_nH_{2n+1}OH$ dérive de celle d'un alcane par remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupe hydroxyle $O-H$.

Si $O-H$ se situe sur la chaîne principale, on les nomme comme des alcan-p-ol, où p indique la position de la fonction alcool sur la chaîne principale de telle sorte qu'elle soit la plus faible possible. En revanche, si le $O-H$ se situe sur une chaîne latérale, il est désigné comme un substituant sous le nom de hydroxy.

Le cas particulier des phénols, pour lesquels le groupement OH est lié à un carbone trigonal appartenant à un cycle aromatique, ne sera pas abordé ici en raison de leur réactivité particulière.

Exemples : nommer les alcools ci-dessous.



Il existe trois classes d'alcool :

- $R-CH_2-OH$: alcool primaire
- $R-CH(OH)-R'$: alcool secondaire
- $R^1-C(OH)(R^2)(R^3)$: alcool tertiaire

1.2 Propriétés physico-chimiques

Comparaison des propriétés physiques entre alcanes et alcools correspondants :

| | CH ₃ -CH ₃ | CH ₃ -OH | C ₂ H ₅ -CH ₃ | C ₂ H ₅ -OH | C ₃ H ₇ -CH ₃ | C ₃ H ₇ -OH |
|--|----------------------------------|---------------------|--|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| M (g · mol ⁻¹) | 30 | 32 | 44 | 46 | 58 | 60 |
| T_{eb} (K) | 184 | 338 | 231 | 352 | 273 | 370 |
| L_{vap} (kJ · mol ⁻¹) | 9,8 | 37,8 | 16,2 | 42,5 | 22,4 | 41,4 |

On constate une nette augmentation de la température d'ébullition entre alcane et alcool. Cela peut s'expliquer par l'existence de liaisons hydrogène.

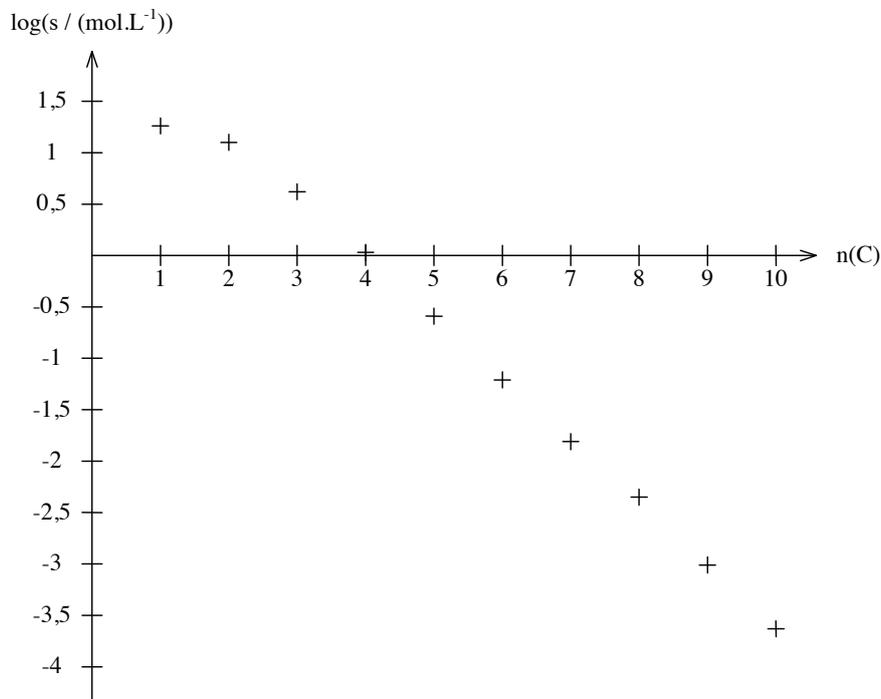


FIGURE 1 – Solubilité des alcools H-(CH₂)_n-OH (Source : E. VINCENT)

On constate également que la solubilité des alcools décroît quand le nombre de carbones de la chaîne principale augmente. En effet, lorsque la taille des molécules augmente, des liaisons entre les molécules d'alcool se font plus facilement et donc ils font moins de liaisons avec l'eau.

En spectroscopie infrarouge, les alcools sont caractérisés par la vibration d'élongation de la liaison O-H entre 3670 et 3200 cm⁻¹. En phase gazeuse ou en solution très diluée dans des solvants non polaires, où il n'existe pratiquement pas de liaisons hydrogène, la bande d'absorption est forte, fine, de 3580 à 3670 cm⁻¹, correspondant à la liaison O-H "libre". En solution moins diluée ou dans des solvants polaires, il apparaît une bande forte et large, vers 3350 cm⁻¹, de 3200 à 3400 cm⁻¹. Le déplacement vers les nombres d'onde plus faibles s'explique par l'affaiblissement de la liaison O-H du fait des liaisons hydrogène. Cette absorption est attribuée à la liaison O-H dite "associée". Ci-dessous est représenté le spectre IR de l'éthanol :

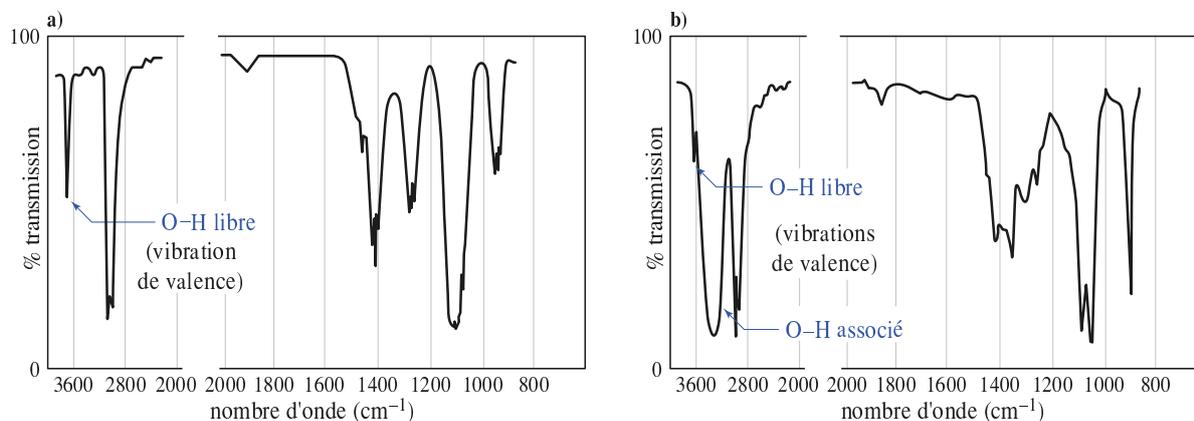


FIGURE 2 – Spectre IR de l'éthanol a) en phase vapeur b) en solution à 10 % dans CCl₄ (Source : HPrépa)

1.3 Réactivité

Propriétés acido-basiques : les alcools sont à la fois des acides et des bases de BRØNSTED (espèces amphotères). Ils jouent le rôle d'acide dans le couple ROH/RO⁻ (alcool/alcoolate, pK_A ≈ 16) et de base dans le couple ROH₂⁺/ROH (alkyloxonium/alcool, pK_A ≈ 2).

| R-OH | H ₂ O (eau) | CH ₃ OH (méthanol) | (CH ₃) ₃ COH (tertiobutanol) | C ₆ H ₅ OH (phénol) |
|--|------------------------|-------------------------------|---|---|
| pK _A (ROH ₂ ⁺ /ROH) | 0 | -2,2 | -1,4 | -7 |
| pK _A (ROH/RO ⁻) | 14 | 15 | 19 | 9,9 |

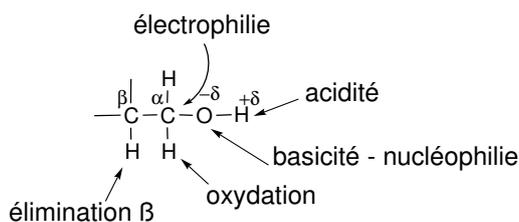
À noter que le phénol admet un pK_A de l'ordre de 10, ce qui en fait un acide faible car le phénolate est stabilisé par mésomérie. Le doublet du phénol étant délocalisé, il est moins disponible pour capter un proton, ce qui le rend moins basique (pK_A de l'ordre de -7).

Propriétés nucléophiles : les doublets non liants de l'oxygène de la fonction alcool font de ces composés des bons nucléophiles, et particulièrement sous leur forme déprotonée.

Propriétés électrophiles : en raison de la polarité de la liaison C-O, le carbone portant le groupe O-H sera électrophile. En revanche, le groupement O-H n'est pas un bon groupe partant, il faudra l'activer.

Propriétés réductrices : les alcools possédant un H en position α peuvent s'oxyder en formant une liaison C=O.

Élimination β : les alcools possédant un H en position β peuvent subir une élimination pour obtenir un alcène.



2 RÉACTIVITÉ NUCLÉOPHILE DES ALCOOLS

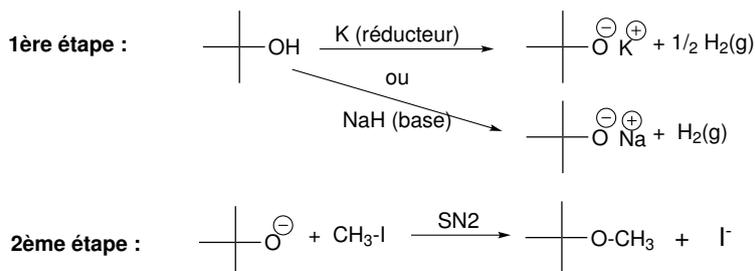
2.1 Formations d'étheroxydes R-O-R' : synthèse de WILLIAMSON

Comme on l'a vu pour les S_N, les alcools sont de bons nucléophiles. Ils peuvent être transformés en étheroxyde R-O-R' *via* une synthèse de WILLIAMSON. La fonction alcool est ainsi protégée.

Bilan :



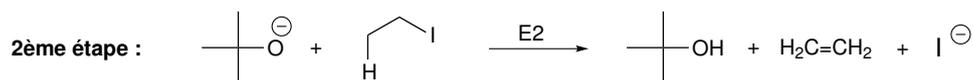
Exemple :



Mécanisme :

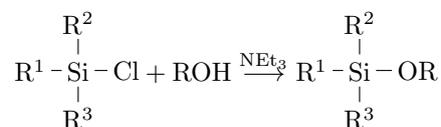


Remarque : compétition avec l'élimination s'il y a un H en position β de l'halogène. Il convient donc d'utiliser des dérivés halogénés primaires.



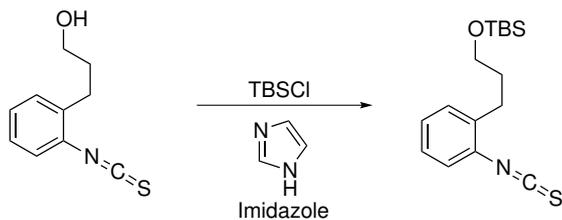
2.2 Utilisation d'éthers silylés

Bilan :



TMS = triméthylsilyl; TES = triéthylsilyl; TBS ou TBDMS = tertibutyldiméthylsilyl
Déprotection fréquente avec des ions fluorures.

Exemple :

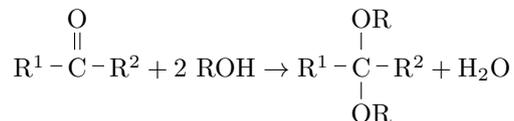


Mécanisme :

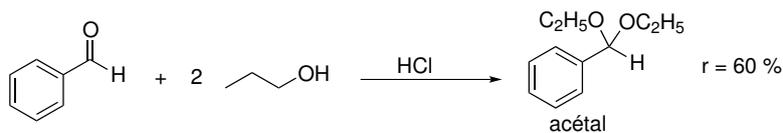


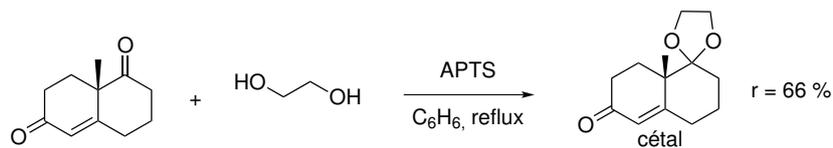
2.3 Acétalisation-Cétalisation

Bilan :

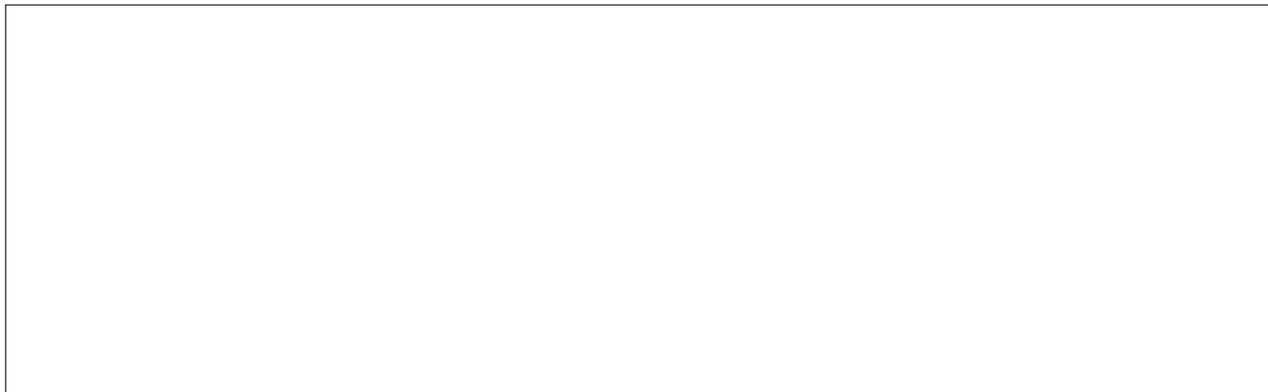


Exemples :





Mécanisme :



On utilise un acide comme catalyseur pour activer le carbonyle (exaltation de l'électrophilie) ; on utilise souvent l'APTS (acide paratoluènesulfonique) car c'est un acide fort organique (soluble dans les solvants organiques) :



La réaction étant équilibrée, on doit déplacer l'équilibre en éliminant l'eau formée au fur et à mesure de sa formation ; on utilise souvent un appareil appelé DEAN-STARK.

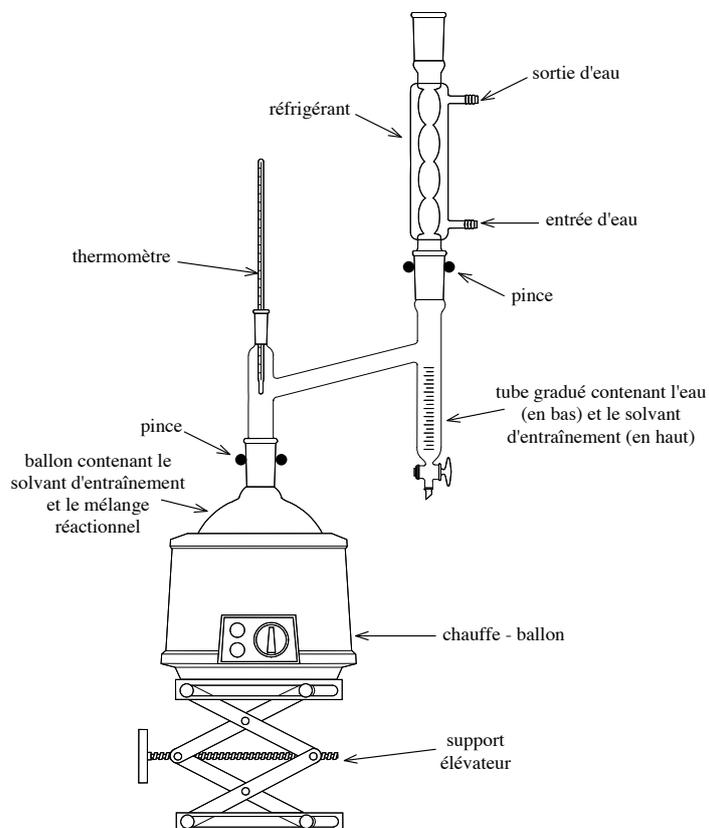


FIGURE 3 – Montage de DEAN-STARK (source : E. VINCENT)

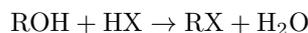
Ces réactions d'acétalisation servent principalement à protéger les carbonyles.

3 RÉACTIVITÉ ÉLECTROPHILE DES ALCOOLS

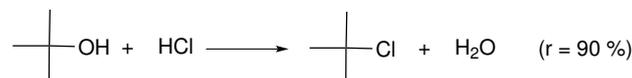
3.1 Transformation en RX

3.1.1 Par action de HX

Bilan :



Exemple :

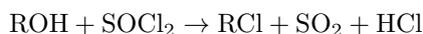


Mécanisme :

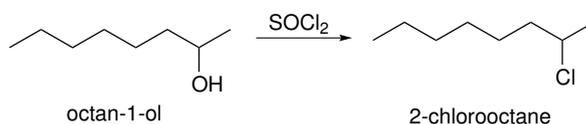
La réaction est d'autant plus rapide que la classe de l'alcool est élevée et que l'ion halogénure est polarisable. En milieu neutre, l'utilisation de NaX conduit à des échecs. Ce résultat indique que la protonation préalable de l'alcool par l'acide est essentielle. Dans le cas des alcools tertiaires, le mécanisme est une SN1. Dans le cas des alcools secondaires, un mécanisme de type SN2 peut également être envisagé.

3.1.2 Par action du chlorure de thionyle

Bilan :



Exemple :



Mécanisme :

C'est une réaction stéréospécifique. Si elle est réalisée dans l'éther diéthylique, elle se fait avec rétention de configuration. En revanche, en présence d'une amine tertiaire ou de pyridine, on observe une inversion de configuration du centre stéréogène. Ainsi, on peut former par cette méthode des dérivés halogénés de configuration contrôlée.

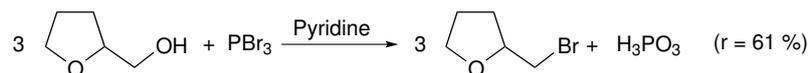
3.2 Par action de composés phosphorés

Les alcools (R-OH) sont convertis en chloroalcane (R-Cl) par le trichlorure de phosphore PCl₃ et en bromoalcane (R-Br) par le tribromure de phosphore PBr₃.

Bilan :



Exemple :

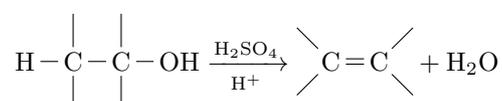


Mécanisme :

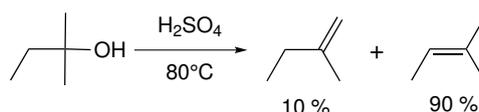
3.3 Formation d'alcènes : déshydratation intramoléculaire

Une méthode classique d'obtention des alcènes consiste à chauffer un alcool en présence d'un acide fort (H_2SO_4 ou H_3PO_4). On réalise une réaction de déshydratation intramoléculaire.

Bilan :



Exemple :



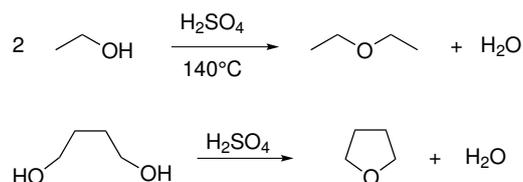
Mécanisme :

En protonant l'alcool par un acide fort, on forme un bon groupe partant. L'élimination est favorisée pour les alcools tertiaires car on forme des alcènes plus substitués donc plus stables.

- ROH tertiaire : E1, très facile et rapide, températures peu élevées (80 à 100 °C).
- ROH secondaire : E1 (pas de E2), réaction plus lente, températures plus élevées (100 à 150 °C).
- ROH primaire : E2 mais réaction très difficile nécessitant des températures très élevées (150 à 180 °C).

Cette réaction est régiosélective. Les règles de ZAITSEV s'appliquent : on obtient majoritairement l'alcène le plus substitué.

Compétition avec la déshydratation intermoléculaire. Exemple :



Mécanisme :

4 OXYDATION DES ALCOOLS

4.1 Oxydations totales d'alcools

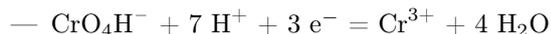
On s'intéresse particulièrement à l'oxydation des alcools par les composés du chrome (VI). Pour ce faire, nous utilisons le réactif de JONES : CrO_3 , H_2SO_4 .

Couple $\text{CrO}_3/\text{HCrO}_4^-$, $E^\circ = 1,19 \text{ V}$. D'après la règle du γ , on peut oxyder l'alcool et l'aldéhyde ($E^\circ(\text{méthanal}/\text{méthanol}) = 0,19 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{méthanol}/\text{méthane}) = 0,59 \text{ V}$) avec l'acide chromique.

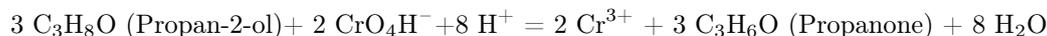
Oxydation à l'anhydride chromique (CrO_3) : en présence d'eau, l'anhydride chromique s'hydrate en acide chromique H_2CrO_4 , qui se dissocie partiellement et se condense en dichromate.



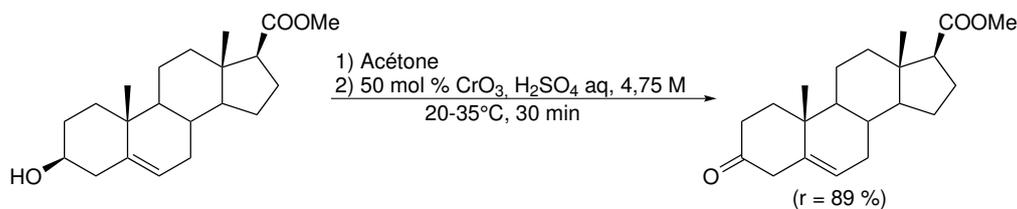
On écrit les deux demi-équations d'oxydoréduction :



Bilan (en milieu acide)



Exemple :

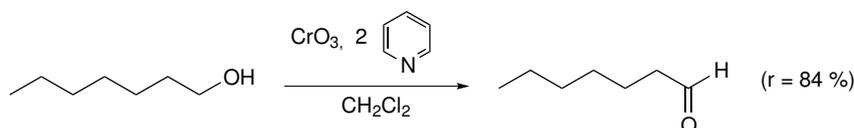


Ici, on a fait la réaction en milieu acide, que se passe-t-il si on se place en milieu basique ?

4.2 Oxydations ménagées d'alcools

Dès 1953, SARETT a démontré l'intérêt du complexe anhydride chromique-pyridine pour oxyder sélectivement les substrats sensibles aux milieux acides, mais la procédure expérimentale la plus populaire utilisant ce réactif est celle de COLLINS. Cette procédure consiste à ajouter successivement l'anhydride chromique, puis l'alcool à une solution de pyridine dans le dichlorométhane. En fin de réaction, une simple filtration suffit pour isoler le produit.

Exemple :



On peut envisager des réactions d'oxydation avec d'autres composés moins toxiques que le chrome. Du soufre d'abord, avec le DMSO pour l'oxydation de SWERN :



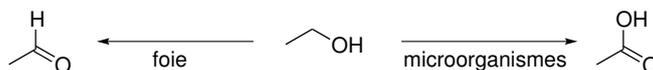
Il est important d'avoir deux équivalents de triéthylamine pour éviter le dégagement de HCl. On forme du CO, donc il faut une hotte aérée.

Les exemples d'oxydations sont nombreux ! Au soufre, au manganèse, à l'iode (oxydation au périodinate de DESS-MARTIN (1983))... Elles sont l'objet de nombreuses applications, notamment dans la vie courante.

4.3 Applications

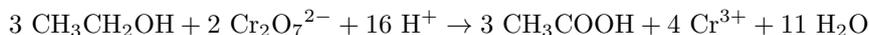
Dégradation de l'éthanol dans le corps et dans le vin (Source : *Organic Chemistry*, J. CLAYDEN)

La réaction de l'éthanol avec des oxydants transforme le vin en vinaigre et les personnes saoules en personnes sobres. Dans les deux cas, l'oxydant est le dioxygène de l'air et la réaction est catalysée par une enzyme dans un système vivant. L'oxydation de l'éthanol par des microorganismes qui se développent dans le vin laissé ouvert mène à de l'acide acétique alors que l'oxydation de l'éthanol par le foie donne de l'acétaldéhyde.



Principe des éthylotests (Source : Wikipedia)

Ils sont constitués d'un tube de verre rempli de dichromate de potassium solide ($K_2Cr_2O_7$) acidifié et d'un ballon en plastique de 1L. Lorsqu'une personne a consommé de l'alcool, de l'éthanol passe de son sang dans l'air de ses poumons. Si elle souffle dans un éthylotest, l'éthanol contenu dans son haleine sera oxydé en acide éthanoïque par les ions dichromates, de couleur orange, qui se transformeront alors en ions chrome (III), de couleur verte, selon la réaction d'oxydoréduction suivante :



Si la personne a consommé plus d'alcool que ce que la législation autorise (concentration sanguine d'éthanol $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), des ions chrome (III) se formeront le long du tube de verre et la couleur verte atteindra le trait qui délimite la valeur à ne pas dépasser.

Il faut noter que le dichromate de potassium est fortement toxique, corrosif et cancérigène. Il est aussi dangereux pour l'environnement.

CONCLUSION

Nous avons étudié une nouvelle fonction chimique, la fonction alcool, que l'on avait déjà rencontrée dans de nombreux produits et dont on a vu une voie de synthèse lors du cours sur les organomagnésiens. Ils sont très utiles en synthèse puisqu'ils peuvent être convertis en de nombreuses autres fonctions comme les alcènes ou les carbonyles. Réciproquement, il est possible de synthétiser des alcools par hydratation d'alcène ou réduction de carbonyles.

Enfin nous avons abordé rapidement les phénols, qui, bien que possédant une fonction OH, n'ont pas la même réactivité que les alcools.