

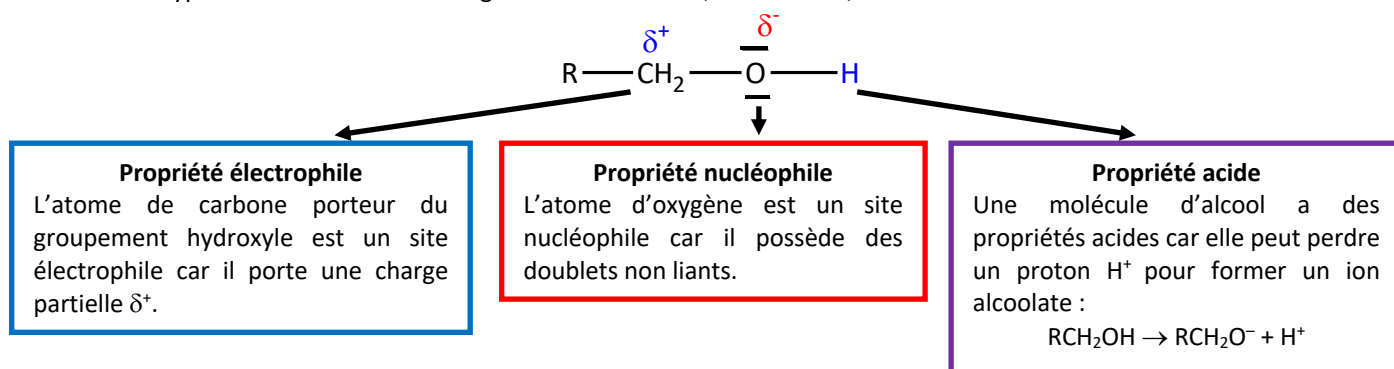
# Séquence 3

## CH6.2 Réactivité des alcools

Les alcools sont des composés organiques possédant le groupement hydroxyle –OH.

Ils possèdent des propriétés nucléophiles, électrophiles et acide – base.

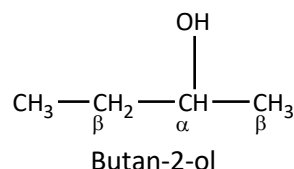
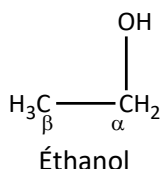
Plusieurs types de réaction sont envisageables : élimination, substitution, acide-base.



### 1. Déshydratation des alcools

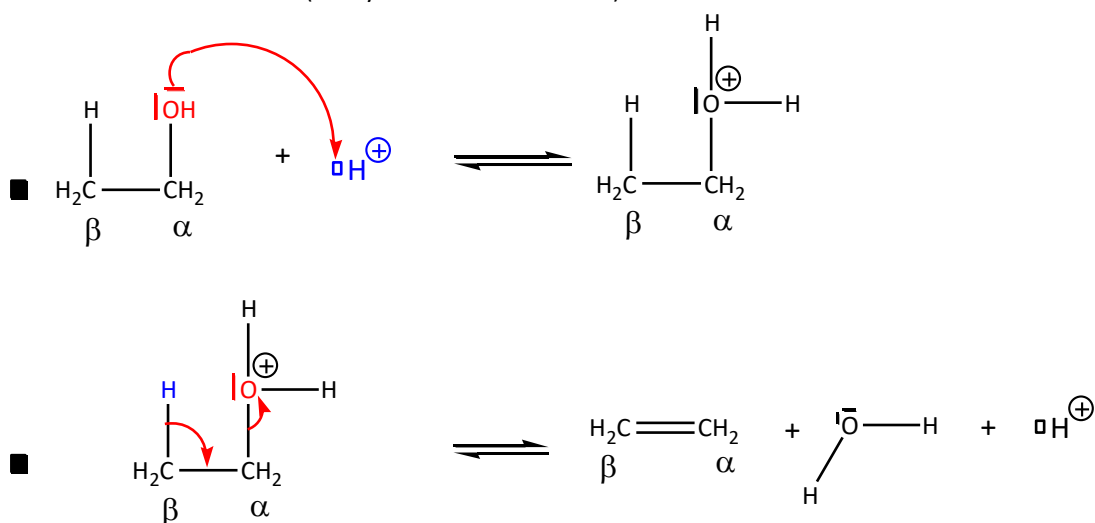
Dans une molécule d'alcool, l'atome de carbone portant le groupement hydroxyle OH est dit carbone C en alpha et noté  $\text{C}_\alpha$ . Le carbone voisin et lié au carbone  $\text{C}_\alpha$  est appelé carbone C en bêta et noté  $\text{C}_\beta$ .

Exemples :



#### 1.1. Analyse d'un mécanisme réactionnel

• Exemple de mécanisme réactionnel (déshydratation de l'éthanol)



• Méthodologie pour écrire l'équation de la réaction

- ❶ Faire un tableau en écrivant, pour chaque étape, à gauche les différents réactifs et à droite les différents produits.
- ❷ Supprimer les espèces qui sont à la fois réactif et produit.
- ❸ Écrire l'équation de la réaction en faisant apparaître à gauche, les entités restant dans la colonne des réactifs et à droite, celles restant dans la colonne des produits. Ne pas oublier les nombres stœchiométriques.

Réactifs	Produits
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \end{array} + \text{H}^+$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} - \text{O}^+ - \text{H} \\   \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} - \text{O}^+ - \text{H} \\   \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \end{array}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}-\text{O}-\text{H} + \text{H}^+$

Équation de la réaction de déshydratation de l'éthanol	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}_\beta - \text{CH}_\alpha \end{array} \longrightarrow \text{H}_2\text{C}_\beta=\text{CH}_\alpha + \text{H}-\text{O}-\text{H}$
Commentaires	<p>Au cours de cette réaction, l'atome de carbone C<sub>α</sub> qui porte le groupe OH perd le groupement hydroxyle OH, l'atome de carbone C<sub>β</sub> perd un H. La réaction est une élimination car une liaison simple se transforme en liaison double et il y a élimination d'une molécule d'eau. On parle de β-élimination car l'hydrogène éliminé est porté par le carbone en β.</p>

## 1.2. Identification d'un catalyseur

Certaines entités apparaissent dans le mécanisme réactionnel et sont absentes de l'équation de la réaction. Ces entités peuvent être :

- un catalyseur entité qui participe au mécanisme réactionnel en étant consommée puis régénérée et qui n'apparaît pas dans l'équation de la réaction. Un catalyseur augmente la vitesse de la réaction.
- un intermédiaire réactionnel, entité formée au cours d'une étape du mécanisme réactionnel puis consommée dans une autre étape.

Pour repérer un catalyseur et le distinguer d'un intermédiaire réactionnel, il faut identifier les entités qui sont consommées dans une étape puis régénérées dans une autre étape.

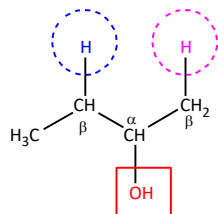
Exemple :

Entités présentes dans le mécanisme réactionnel et absentes de l'équation de réaction	Type d'entités
$\text{H}^+$	<p>H<sup>+</sup> est consommé dans la première étape et régénéré dans la deuxième. ⇒ H<sup>+</sup> est un catalyseur</p>
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} - \text{O}^+ - \text{H} \\   \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \end{array}$	<p>L'entité est formée dans la première étape puis consommée dans la deuxième. ⇒ L'entité est un intermédiaire réactionnel.</p>

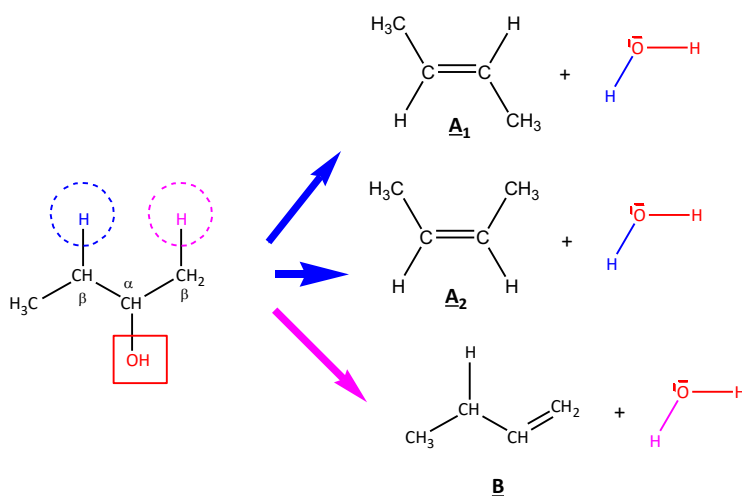
### 1.3. Détermination des formules des produits

Lorsqu'il existe plusieurs atomes de carbone en  $\beta$  portant des atomes d'hydrogène H, différents produits peuvent se former.

Suivant le produit, la double liaison peut ne pas avoir la même position dans la chaîne carbonée.



Pour cette molécule, il y a deux carbones en béta  $C_\beta$  portant des atomes d'hydrogène.  
 $\Rightarrow$  deux types d'atomes d'hydrogène H peuvent être éliminés



Remarques :

Les molécules **A<sub>1</sub>** et **A<sub>2</sub>** sont formés à partir de l'élimination du même atome d'hydrogène. Ces molécules sont isomères. Pour **A<sub>1</sub>**, les deux groupements  $\text{CH}_3$ , sont de part et d'autre de la double liaison ; pour **A<sub>2</sub>**, les deux groupements  $\text{CH}_3$ , sont du même côté de la double liaison

Les molécules **A<sub>1</sub>**, **A<sub>2</sub>** et **B** ne sont pas formées en même quantité.

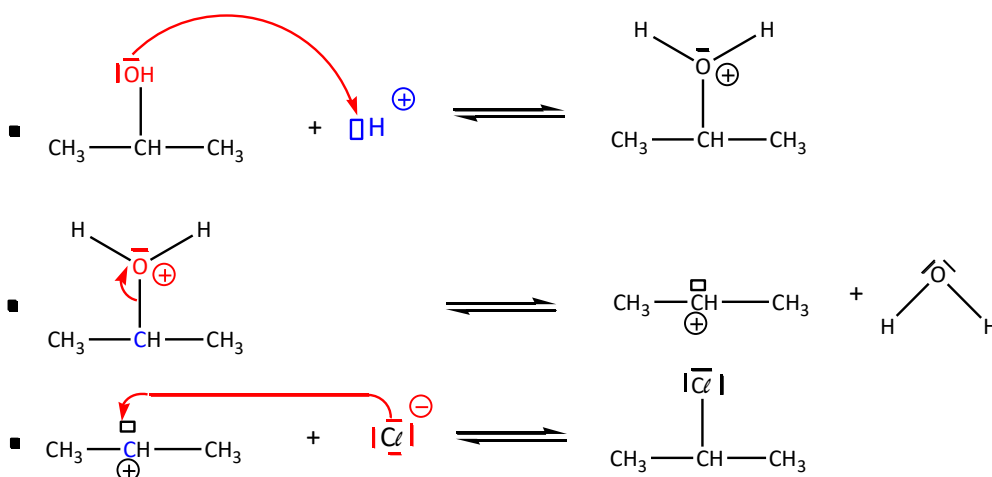
Les espèces **A<sub>1</sub>** et **A<sub>2</sub>** sont majoritaires devant **B**.

## 2. Les propriétés électrophiles des alcools

Les alcools possèdent des propriétés électrophiles. Ils peuvent intervenir en tant que réactif dans des substitutions.

### Détermination de l'équation de la réaction

- Mécanisme réactionnel (action du chlorure d'hydrogène sur le propan-2-ol)



• Écriture de l'équation de la réaction

Réactifs	Produits
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}^-}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 + \text{H}^+$	<del><math>\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\text{O}^+}\text{H}-\text{CH}_3</math></del> <del><math>\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}</math></del>
<del><math>\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\text{O}^+}\text{H}-\text{CH}_3</math></del>	$\text{CH}_3-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$
<del><math>\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 + \text{Cl}^-</math></del>	$\text{CH}_3-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$

Équation de la réaction	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}^-}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Commentaires	<p>Le propan-2-ol subit une réaction de substitution car le groupement OH lié à un atome de carbone par une liaison simple est remplacé par un atome de chlore Cl.</p> <p>Le groupement OH est un très mauvais groupe partant, il y a nécessité d'être en milieu acide pour obtenir un meilleur groupe partant.</p>

### 3. Les propriétés acides des alcools

Les alcools possèdent des propriétés acides.

Une molécule d'alcool ROH peut perdre un proton pour donner un ion alcoolate RO<sup>-</sup>.

#### 3.1. Choix d'une base

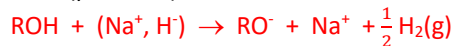
Les alcools sont des acides très faibles.

Le pKa du couple ROH / RO<sup>-</sup> est estimé à 18.

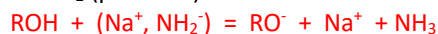
Pour former un ion alcoolate à partir d'un alcool, il faut utiliser une base très forte de pKa supérieur à 18.

**Quelle base forte peut-on utiliser pour former un alcoolate ?**

- Utilisation de l'hydrure de sodium NaH (pKa ≈ 40)



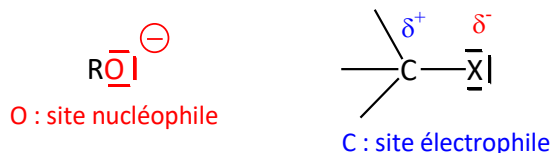
- Utilisation de l'amidure de sodium NaNH<sub>2</sub> (pKa ≈ 33)



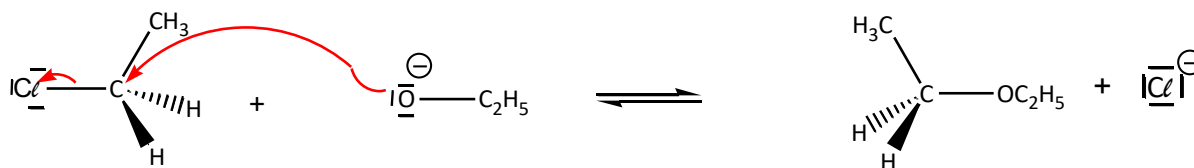
RQ : on ne peut pas utiliser les ions hydroxyde HO<sup>-</sup> de pKa égal à 14 pour obtenir un alcool par une transformation totale.

### 3.2. Utilisation d'un alcoolate

Les alcoolates RO<sup>-</sup> possèdent des propriétés nucléophiles et peuvent réagir sur un carbone électrophile présent dans un composé halogéné.



- Mécanisme réactionnel (action de l'éthanolate sur le chloroéthane)



Le chloroéthane subit une réaction de substitution. L'atome de chlore Cl lié à un atome de carbone par une liaison simple est remplacé par un groupe hydroxyle OH.