

A Les alcools.

I Réactivité.


II Préparation des alcools.

B Les Thiols.


LES ALCOOLS ET LES THIOLS

Les alcools.

- Les alcools ont pour formule générale: $R-OH$
- Il existe d'autres groupes comportant le groupe OH, les phénols et les Enols (OH lié à un carbone portant une double liaison vers un autre carbone), mais ces derniers ne sont pas des alcools. Les alcools peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires, suivant le nombre de groupes alkyls liés au carbone portant le groupe hydroxy.



En solution, les alcools font des liaisons hydrogènes entre eux ou avec le solvant, ceci explique leurs points d'ébullition relativement élevés comparativement à d'autres familles organiques.



Les premiers termes des alcools sont solubles dans l'eau (Etablissement de liaisons hydrogènes), mais plus leur masse molaire augmente, moins ils le sont, en effet leur partie hydrocarbonée, qui correspond à une partie insoluble, prend de plus en plus d'importance par rapport au groupement fonctionnel.

I Réactivité.

1. Réactivité générale des alcools.

- Le groupe fonctionnel C-O-H détermine la réactivité des alcools.

Il est polarisé : $C^{\delta+}-O^{2\delta-}-H^{\delta+}$ (Les charges « δ » n'étant pas équivalentes).

- On peut en tirer deux réactivités fondamentales :

Rupture de la liaison O-H.

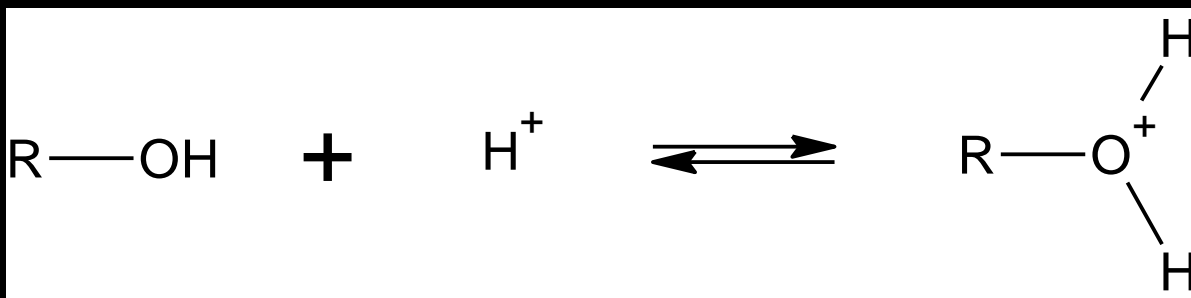
- Elle a lieu en *milieu basique*, et exprime la faible acidité des alcools. Les réactions qui en découlent sont dues au caractère nucléophile et basique de l'ion RO^- .



Cet équilibre acido-basique n'est déplacé dans le sens 1 que si la base est forte.

- ***Rupture de la liaison C-O.***

- Cette rupture se produit ***en milieu acide***, la protonation de l'oxygène entraîne la formation de l'ion oxonium :



- L'ion oxonium peut ensuite :

- conduire à la formation d'un carbocation R^+ (en éliminant H_2O). Ce dernier peut réagir avec un nucléophile ou éliminer H^+ pour former une liaison double.

- Evoluer directement, sans formation de carbocation, par fixation d'un nucléophile et départ simultané de la molécule d'eau.

Les alcools sont donc amphotères, ils sont pratiquement non réactifs en milieu neutre.

Réactions avec les bases.

Il s'agit de réactions acido-basiques. Le pKa des alcools se situe entre 16 pour les alcools primaires et 18 pour les alcools secondaires, ils sont donc très faiblement acides.

Il faut des bases très fortes pour que la réaction acido-basique soit presque totale, car les ions alcoolates, RO^- , bases conjuguées des alcools, sont eux même des bases très fortes (plus fortes que OH^-).

Bilan global :



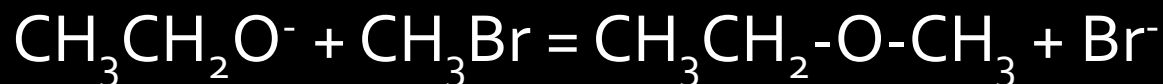
Ex: Ecrire les équations bilans de réaction de l'éthanol.

- Avec la soude (réaction très limitée):
- Avec l'ion amidure ($\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$) (réaction presque totale) :

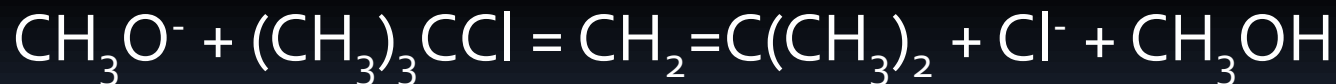
Remarque : Les ions alcoolates peuvent servir dans diverses réactions :

Exemples :

- Substitution nucléophile :



- Elimination :



- **Remarque 2 :** En raison de l'effet inductif donneur des groupements R, les alcools primaires sont plus acides que les secondaires et eux-mêmes plus acides que les tertiaires.

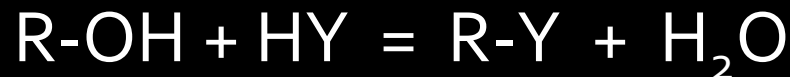
3. Réaction avec les acides minéraux.

- Les alcools fixent H^+ et réagissent donc en tant que bases.

a-Réactions de substitutions.

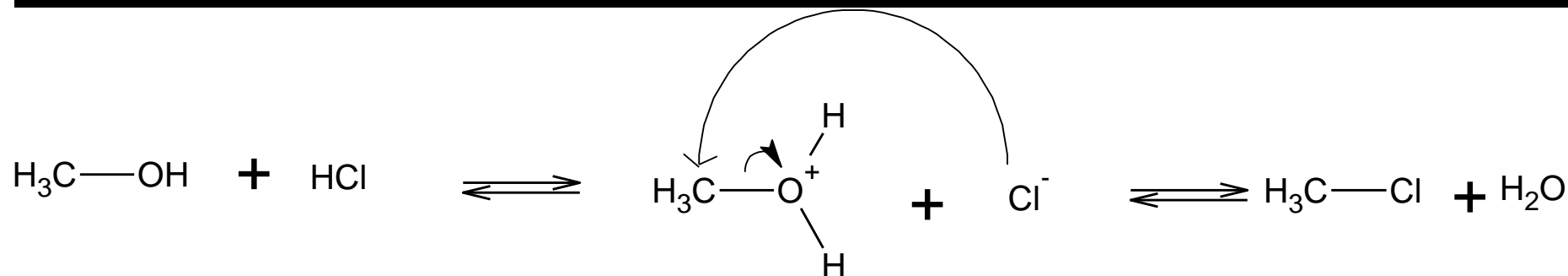
- HY est un acide minéral (HCl , HBr , HNO_3 , mais pas d'acides carboxyliques)

Bilan global :



- ***Réaction des hydracides halogénés (HX) sur les alcools. Les composés RY sont appelés *esters inorganiques*.***
- Il en résulte la formation de dérivés halogénés

Exemple de mécanisme :



Ex : Ecrire le mécanisme de réaction du 2-méthylpropan-2-ol avec le bromure d'hydrogène.



- *Réaction avec l'acide nitrique :*

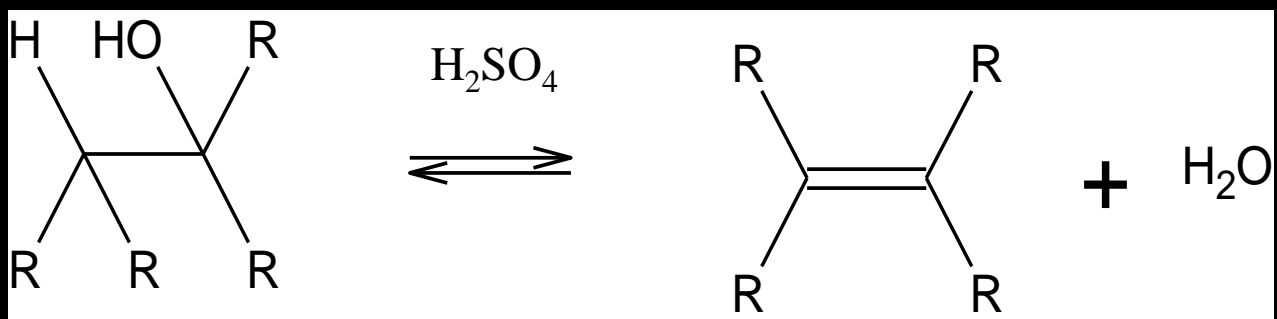


- On obtient un nitrate d'alkyl ou ester nitrique. Cette réaction est employée sur des polyalcools pour fabriquer des explosifs.

b- Eliminations.

- En présence d'acide sulfurique ou phosphorique, dont les anions sont peu nucléophiles, on obtient une déshydratation des alcools.

Il s'agit d'une élimination d'eau où l'acide ne joue qu'un rôle de catalyseur.



- Cette réaction est catalysée par les acides de Bronsted ou de Lewis. Elle a lieu par chauffage.
- Si deux carbones adjacents à la fonction alcool portent des hydrogènes, la double liaison peut se former d'un côté ou de l'autre. On obtient un mélange, mais cette réaction est régiospécifique.

Règle de Zaitsev :

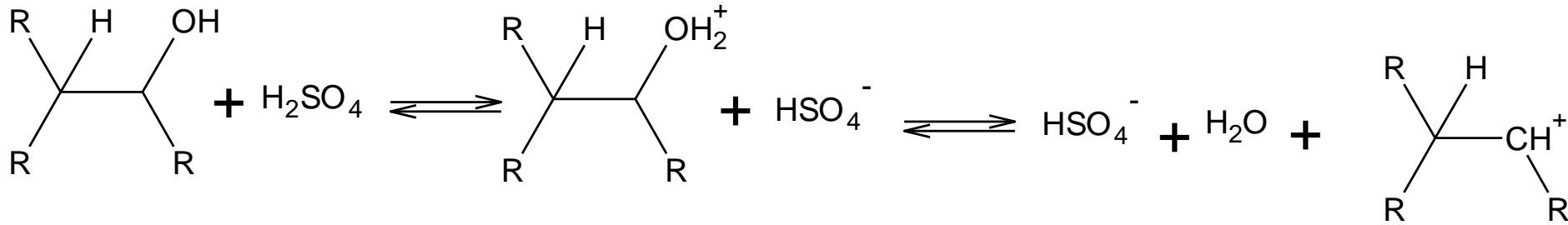
On obtient préférentiellement l'alcène dans lequel la double liaison est la plus substituée (porte le plus de groupements alkyles) car il est le plus stable des deux.

De même si l'alcène obtenu peut exister sous la forme de deux isomères Z et E, la réaction forme préférentiellement celui pour lequel les deux groupes les plus volumineux sont en position Trans car il est plus stable.

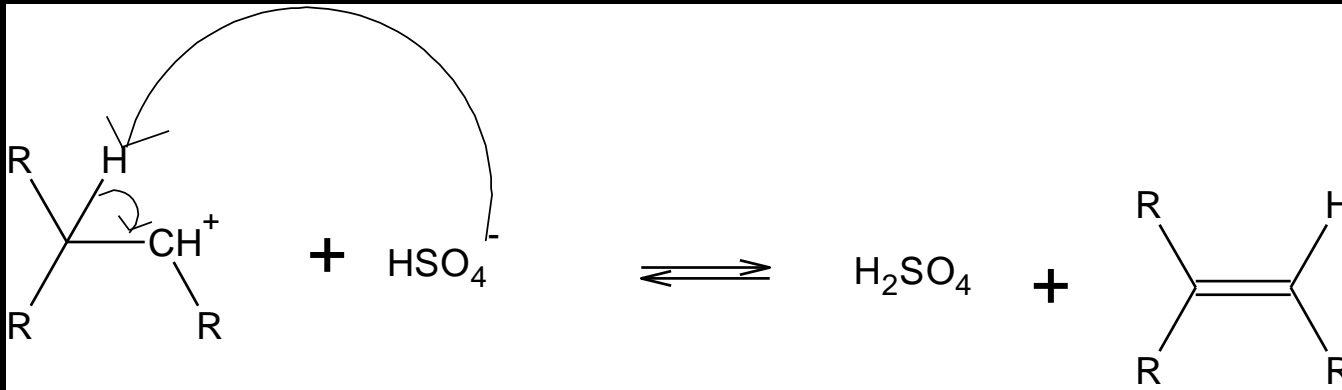
- *Ex* : Ecrire la déshydratation du butan-2-ol et indiquer le produit majoritaire.

Mécanisme de l'élimination (E1 : élimination monomoléculaire (2 étapes))

Première étape :



Deuxième étape :



Il peut y avoir isomérisation du carbocation qui se réarrange pour former un carbocation plus stable où le carbone portant la charge + est plus substitué.

On obtient un alcène.

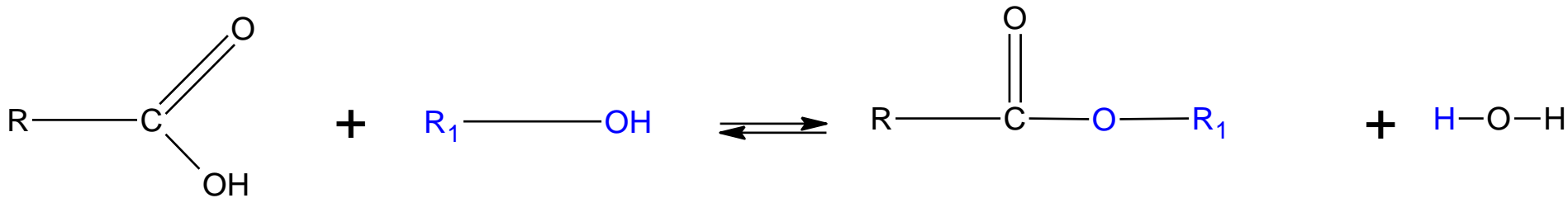
Remarque 1: Les alcools tertiaires se déshydratent facilement (vers 50°C), les secondaires un peu plus difficilement (vers 100°C) et les primaires encore plus difficilement (vers 150°C).

Remarque 2 : Selon la température, la déshydratation peut aussi conduire à la formation d'éther-oxydes qui ne sont pas abordés dans ce cours.

Estérification.

Les alcools réagissent en présence d'acides carboxyliques pour former des esters :

Bilan global :



Caractéristiques :

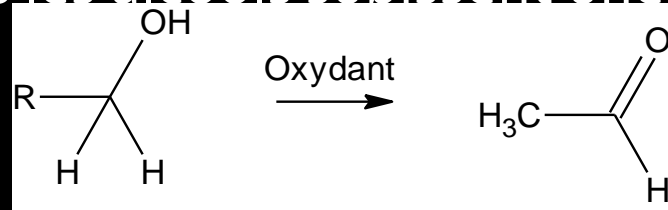
- Ces réactions sont catalysées par les ***acides forts*** et sont inversibles (hydrolyses des esters)
- Il s'agit de réactions ***limitées*** et ***lentes*** dont les rendements sont ***faibles***. (67% avec un alcool primaire, 60% avec un alcool secondaire et 5% avec un alcool tertiaire.)
- L'estérification est ***athermique***.

- **Remarques :**

- Afin d'améliorer le rendement, on peut **éliminer l'eau produite ou mettre un des réactifs en excès.**
- Le chauffage permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre mais ne modifie pas la composition d'équilibre.
- On peut obtenir des esters à partir de chlorures d'acides ou d'anhydrides d'acides avec de meilleurs rendements (voir chapitre acides et dérivés.)
- Le mécanisme de l'estérification est complexe et n'est pas le même suivant les réactifs de départ. Il ne sera pas abordé ici.
- **Ex :** Ecrire le bilan de l'estérification du 2-méthylpropan-2-ol par l'acide pentanoïque. (au tableau).

Oxydation.

En présence d'oxydants usuels les alcools subissent une oxydation suivant le schéma :



L'obtention de l'équation bilan équilibrée se fait suivant les règles d'oxydoréduction en écrivant les demi réactions relatives aux deux couples redox puis en en faisant la somme pondérée.

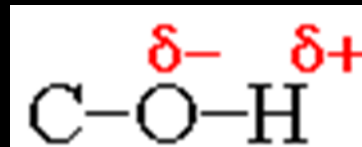
- **Les alcools primaires** sont oxydés en *aldéhydes* (couples R-CH=O / R-CH-OH) eux-mêmes très facilement oxydés en *acides carboxyliques* (couples R-COOH / R-CH=O). On peut cependant récupérer l'aldéhyde en travaillant à une température supérieure à son point d'ébullition et en le distillant au fur et à mesure de sa formation.
- **Les alcools secondaires** sont oxydés en *cétones*. (couples R-CO-R' / R-CHOH-R') qui ne peuvent être oxydées en acides sauf à être dans des conditions d'oxydation très brutales.
- **Les alcools tertiaires** ne peuvent être oxydés.

Ex1 : Ecrire les demi-équations redox puis le bilan de l'oxydation du propan-2-ol par le dichromate de potassium.

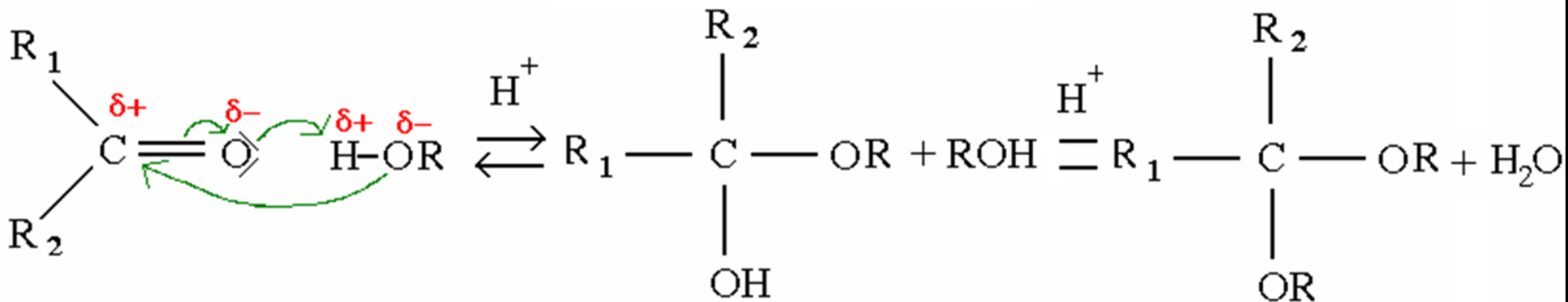
Ex2 : Ecrire les demi-équations redox puis le bilan de l'oxydation du propan-1-ol par le permanganate de potassium.

6. Addition d'alcool ROH « réaction d'acétalisation et de cétalisation ».

Polarisation du groupe C-O-H :



On utilise H^+ comme catalyseur.



Un aldéhyde ($\text{R}_1 = \text{H}$)

hémiacétal

acétal

Une cétone

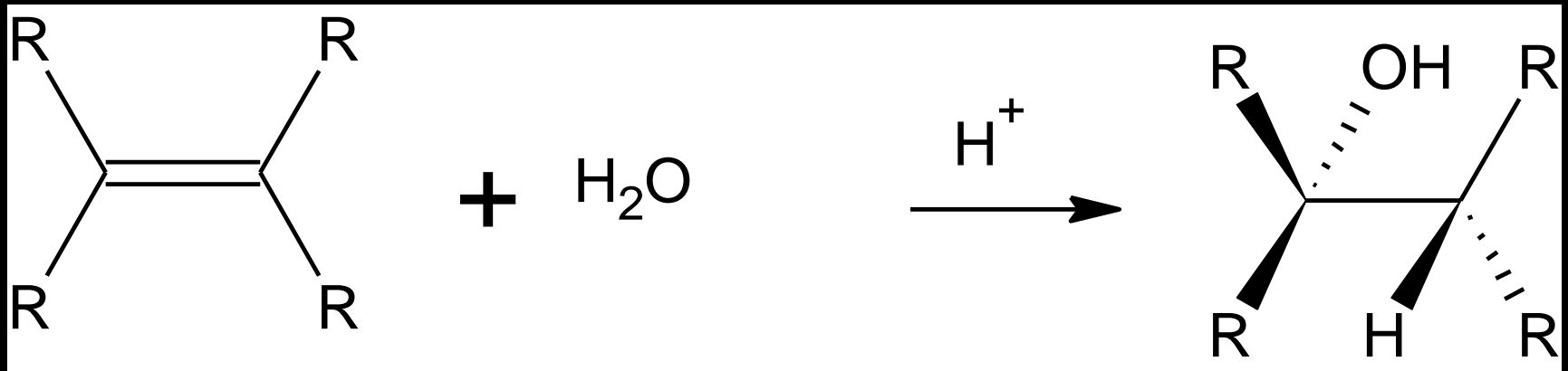
hémicétal

cétal

II Préparation des alcools.

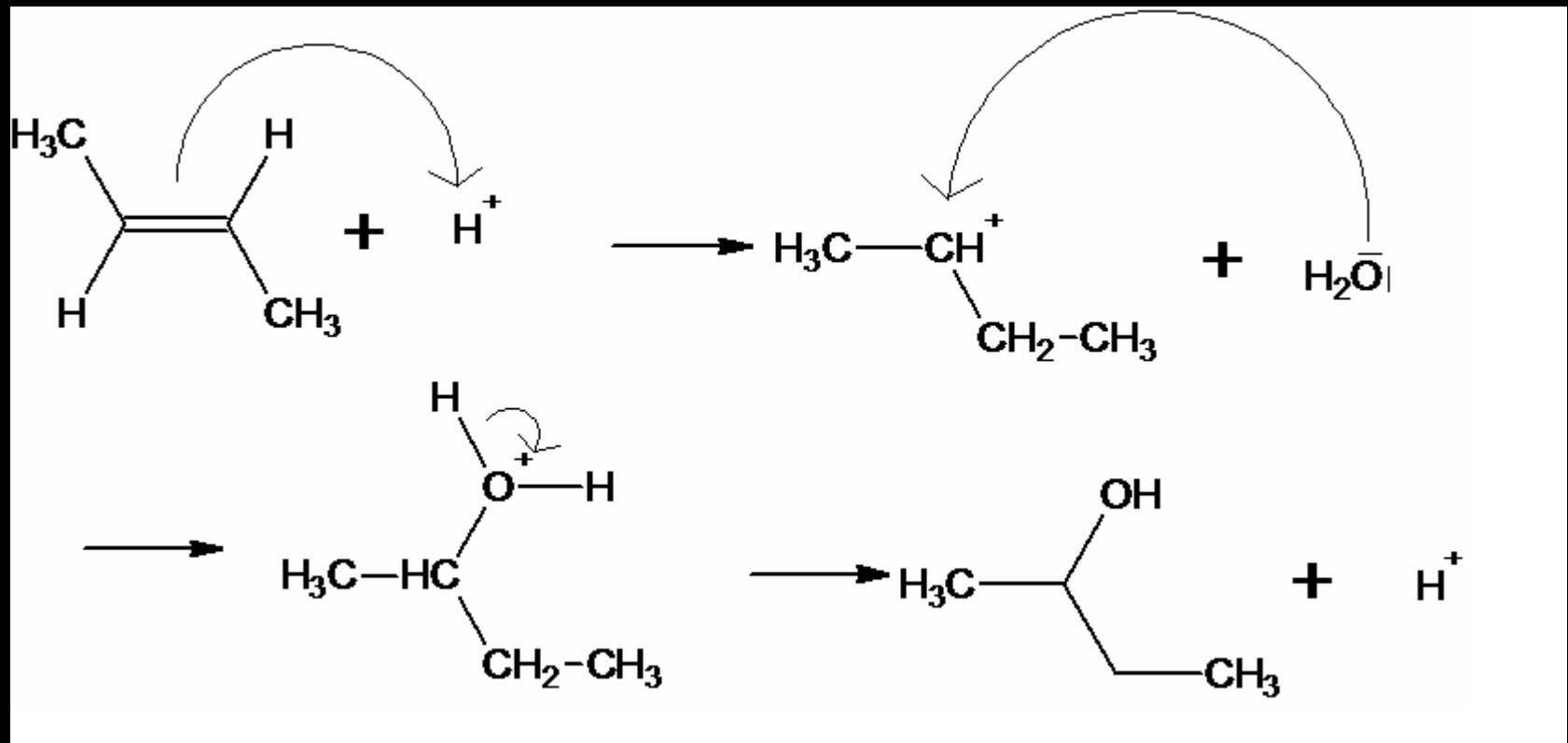
1. A partir d'un alcène.

- Hydratation d'un alcène. Elle a lieu en présence d'acide :
- Bilan global : Hydratation d'un alcène***



- On a donc formation d'un alcool. Sans présence d'acide, la réaction n'a pas lieu : Le caractère acide de l'eau est insuffisant pour réagir directement sur la double liaison.

Mécanisme :



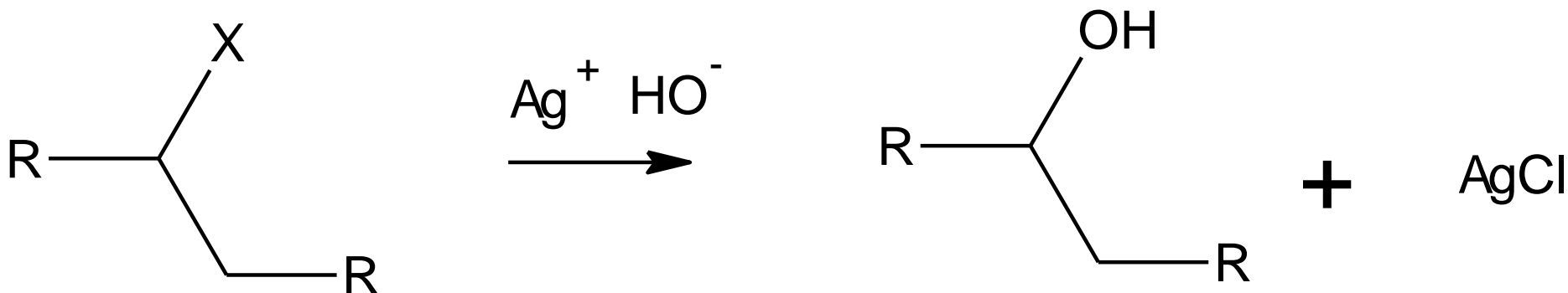
La règle de **Markonikov** s'applique (L'hydrogène se fixe sur le carbone le moins substitué (ou le plus hydrogéné).

Ex : Ecrire l'hydratation du 4-méthylpent-2-ène et indiquer le produit majoritaire.

2. A partir d'un dérivé halogéné.

- L'hydrolyse par action de l'eau ou de la soude des dérivés halogénés (RX) conduit, par une substitution nucléophile, à un alcool.
- Cette substitution est concurrencée par l'élimination conduisant à un alcène (voir chapitre alcènes, formation des alcènes.) On emploie donc l'hydroxyde d'argent, AgOH, qui favorise fortement la substitution.
- **Bilan global :**

Substitution nucléophile :

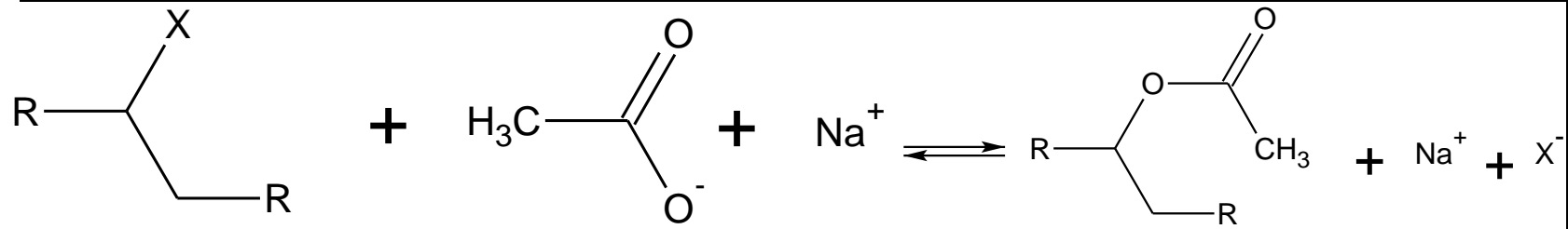


Ex : Ecrire la réaction de synthèse d'un alcool à partir du 1-chloropropane. Quel alcool obtient-on ?

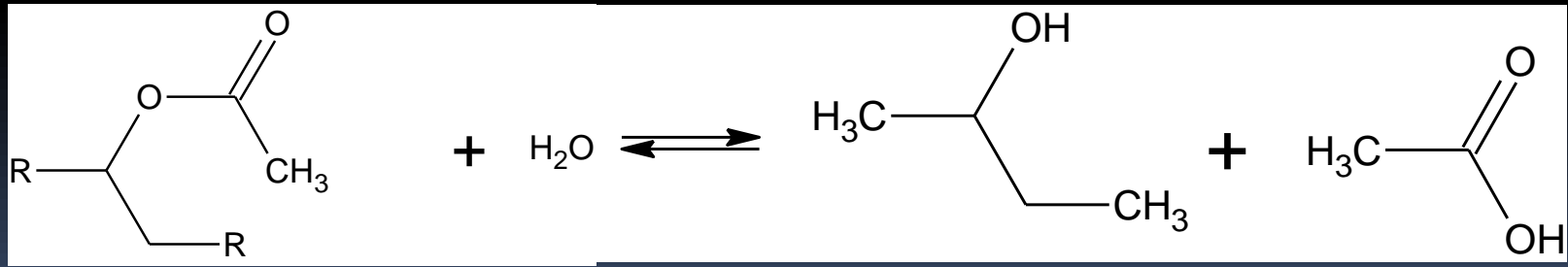
- On peut également, d'abord réaliser un ester en faisant réagir l'acétate de sodium, CH_3COONa , sur le dérivé halogéné, puis hydrolyser l'ester en alcool et acide acétique :

- Bilan global :**

- Formation de l'ester :***



- Hydrolyse de l'ester :***



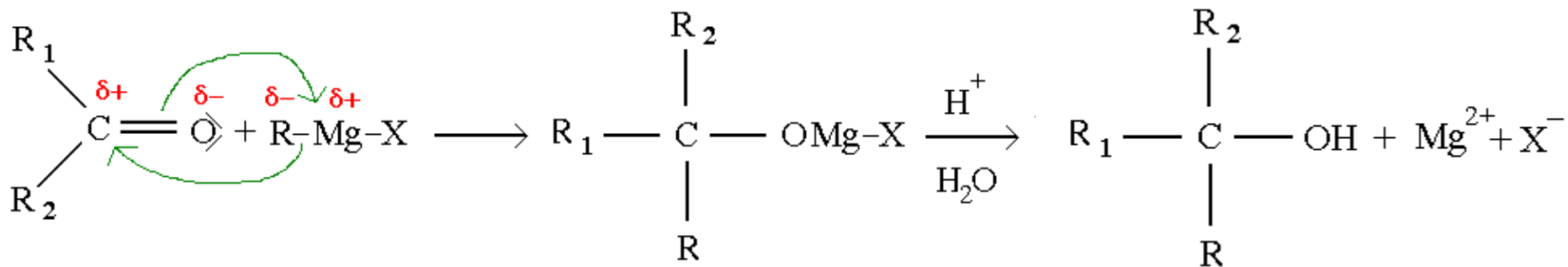
- Ex :** Appliquer cette méthode au 3 chloro-propane.

A partir d'un organomagnésien (réactif de Grignard)

Utilisation d'un organomagnésien, RMgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I):



Mécanisme :



Cette méthode de synthèse des alcools emploie les aldéhydes et cétones:

Avec le méthanal on obtient un alcool primaire

Avec les aldéhydes on obtient un alcool secondaire.

Avec les cétones on obtient un alcool tertiaire.

B Les Thiols.

- Le soufre, S, est dans la même famille du tableau périodique que l'oxygène (il est juste au dessous). Il a donc la même structure électronique externe que ce dernier.

1. Présentation.

- Les thiols ou mercaptans sont de la forme R-SH. Ils sont analogues aux alcools avec un atome de soufre remplaçant celui d'oxygène. S étant moins électronégatif que l'oxygène, la liaison S-H est moins polarisée que la liaison O-H. Les thiols sont cependant plus acides que les alcools pour des raisons physiques (longueurs de liaisons et différences de rayons entre S et H).
- Ils ont une réactivité qui dérive de celle des alcools.

Oxydation des Thiols.

Un oxydant doux comme le diiode ou l'eau oxygénée conduit à un **disulfure** d'alkyle : $2 \text{R-SH} + \text{I}_2 = \text{R-S-S-R} + 2 \text{HI}$

Cette réaction est bien entendue réversible en présence d'un réducteur.

Les cheveux sont faits d'une protéine fibreuse, la kératine, dont la proportion en cystine, aminoacide contenant du soufre, est élevée.

Les liaisons disulfures de la cystine sont des ponts entre les chaînes d'acides aminés qui constituent la protéine. Elles maintiennent la forme du cheveu.

Pour réaliser une permanente, on brise ces liaisons à l'aide d'un réducteur (réaction inverse de ci-dessus), on donne aux cheveux la forme désirée puis on oxyde afin de rétablir les liaisons S-S qui vont maintenir les cheveux dans leur nouvelle forme.



FIN