

- Les alcools ont pour formule générale **R-OH**. Ils peuvent être **primaires, secondaires ou tertiaires**, suivant le nombre de groupes alkyles liés au carbone portant le groupe hydroxy (OH).

I Réactivité.

- Le groupe fonctionnel **C^{δ+}-O^{δ-}-H^{δ+}** détermine la réactivité des alcools. La rupture de la liaison OH exprime la faible acidité des alcools, elle a lieu en milieu basique. Inversement la protonation de l'oxygène exprime un caractère basique et conduit à la rupture de la liaison C-O, elle a lieu en milieu acide.

a. Réactions avec les bases

- Il s'agit de réactions acido-basiques. Les pKa des alcools primaires vont de 16 à 18 : **ils sont très faiblement acides et leurs bases conjuguées, les ions alcoolates RO⁻ sont des bases très fortes.**

- Equation de réaction : **ROH + B⁻ = RO⁻ + BH**

- Pour qu'une telle réaction soit considérée comme totale la base doit être très forte (plus que HO⁻ ex : NH₂⁻)

b. Réactions avec les acides minéraux.

- Il s'agit de **substitutions nucléophiles** qui ont lieu après la protonation de OH.

- HY est un acide minéral (HCl, HBr, HNO₃, mais pas les acides carboxyliques)

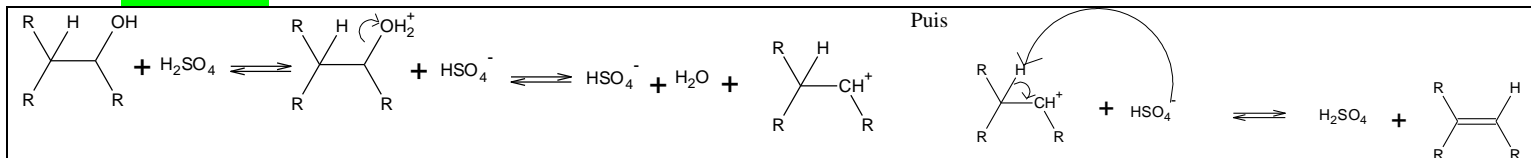
- Equation de réaction : **R-OH + HY = R-Y + H₂O**

c. Eliminations.

- La **déshydratation** des alcools a lieu par **chauffage en présence d'un acide (souvent H₂SO₄)**.

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.

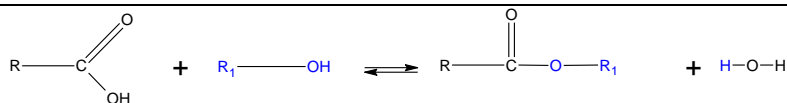
- Mécanisme :**



d. Estérification.

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**.
- L'estérification est **athermique**.
- 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.

e. Oxydation des alcools (sans rupture de chaîne)

- 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).
- Les alcools secondaires** sont oxydés en **cétones** (couples R-CO-R' / R-CHOH-R')
- Les alcools tertiaires** ne peuvent être oxydés.

⚠ Ces exercices se traitent comme en **redox** : On **équilibre les deux demi-équations** puis on fait une **somme pondérée**.

- Voir exercices.**

II Préparation. Ces réactions renvoient à d'autres chapitres et ne sont pas développées.

a. A partir d'un alcène. (voir Alcènes).

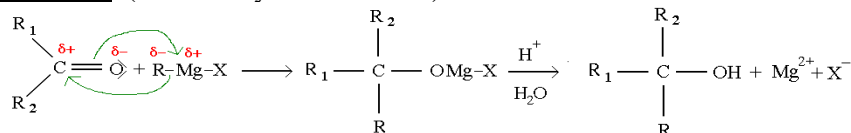
- L'hydratation d'un alcène** en milieu acide conduit à la formation d'un alcool. (mécanisme à connaître)
- La règle de **Markonikov** s'applique.

b. A partir d'un dérivé halogéné. (voir dérivés halogénés)

- L'hydrolyse par action de l'eau ou de la soude des **dérivés halogénés** (RX) conduit, par une **substitution nucléophile**, à un alcool.

- RX + HO⁻ = ROH + X⁻ ou RX + H₂O = ROH + HX**

c. A partir d'un organomagnésien. (voir aldéhydes et cétones).



III les Thiols.

- Les Thiols sont analogues aux alcools mais sont de la forme **R-SH** (au lieu de R-OH).
- Un oxydant doux comme I₂ ou H₂O₂ conduit à un **disulfure** d'alkyle : **2 R-SH + I₂ = R-S-S-R + 2 HI**
- Cette réaction et sa réaction inverse sont employées pour réaliser les permanentes (coiffure).