

Les alcools, les éther-oxydes et les thiols

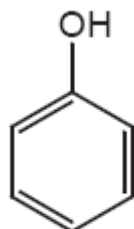
Introduction:

Les alcools sont les composés dans lesquels un groupe **hydroxyle** -OH est lié à un carbone saturé (sp^3). Leur groupement fonctionnel est donc $C - OH$ et leur formule générale $R - OH$.

Il existe d'autres composés qui possèdent un groupement -OH :

- si le groupe -OH est lié à l'un des carbones d'un cycle benzénique, il s'agit d'un **phénol**

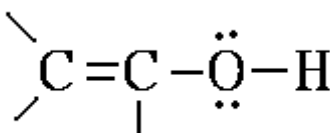
C (sp^2)



Phénol

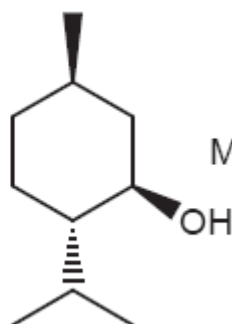
- si le groupe -OH est porté par l'un des deux carbones d'une double liaison, il s'agit d'un **énol**, forme tautomère généralement instable d'un aldéhyde ou d'une cétone.

C (sp^2)

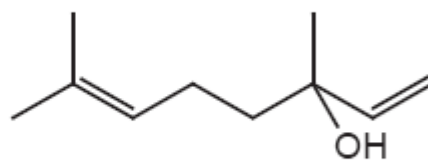


Exemples d'alcools:

EtOH

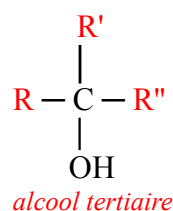
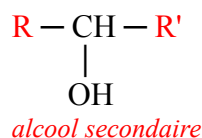
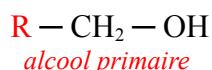


Menthol



Linalol

On distingue 3 classes d'alcool:



I. Caractéristiques physiques:

Aucun alcool n'est gazeux à la température ordinaire.

Les alcools acycliques sont liquides jusqu'à C12 et solides au-delà.

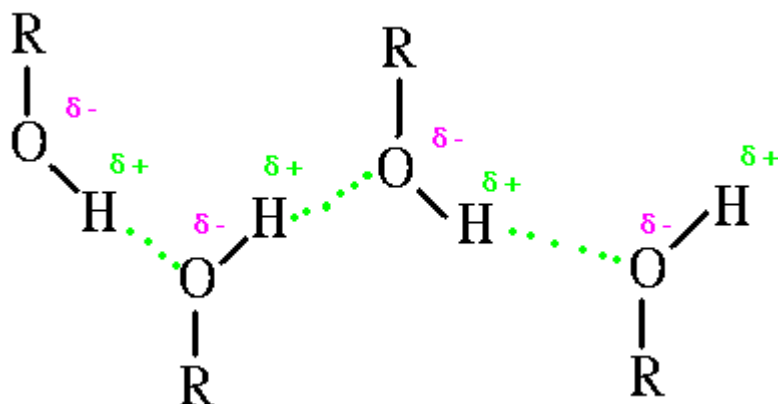
Les points d'ébullitions des alcools sont beaucoup plus élevés que ceux des hydrocarbures correspondant et de presque tous les autres composés fonctionnels...

Cette valeur élevée des points d'ébullition des alcools est due à l'existence de liaisons intermoléculaires appelées liaisons hydrogènes.

Celles-ci résultent de la forte polarisation de la liaison $O - H$, qui entraîne la présence de charges partielles importantes sur O et H. Il se manifeste des forces d'attraction électrostatiques entre

l'oxygène d'une molécule et l'hydrogène d'une autre, qui provoquent des «associations» de molécules, en nombre plus ou moins grand.

Pseudo-polymère:



La liaison hydrogène est loin d'être aussi forte qu'une liaison covalente normale.
Les alcools sont toxiques.

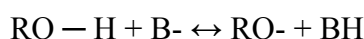
II. Réactivité

Deux caractéristiques du groupement fonctionnel des alcools déterminent leur réactivité:

- La polarité des liaisons C – O et O – H due à la forte électronégativité de l'oxygène.
- La présence de 2 doublets non liants sur l'oxygène.

Selon les conditions, les alcools peuvent réagir de 2 façons:

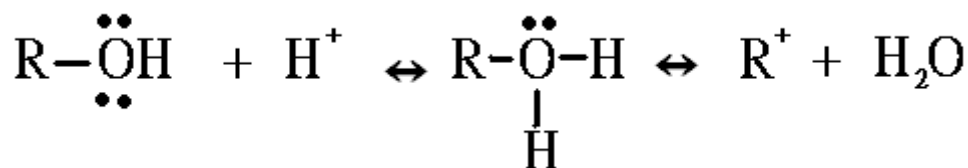
- par rupture de la liaison O – H qui se produit en milieu **basique**. L'hydrogène fonctionnel présente une certaine **labilité** et se laisse arracher par une base sous la forme H⁺ avec formation d'un ion alcoolate RO⁻.



Les réactions qui en résultent sont dues au caractère **basique** et **nucléophile** de l'ion RO⁻, qui peut provoquer des éliminations ou des substitutions sur d'autres molécules.

Remarque: l'acidité des alcools décroît des alcools primaires aux alcools tertiaires (conséquence de l'effet inductif répulsif des groupements alkykes).

- par rupture de la liaison C – O qui se produit en milieu **acide**. La «protonation» de l'oxygène entraîne la formation du carbocation R⁺.



Les **acides de Lewis (électrophiles)** peuvent jouer le même rôle.

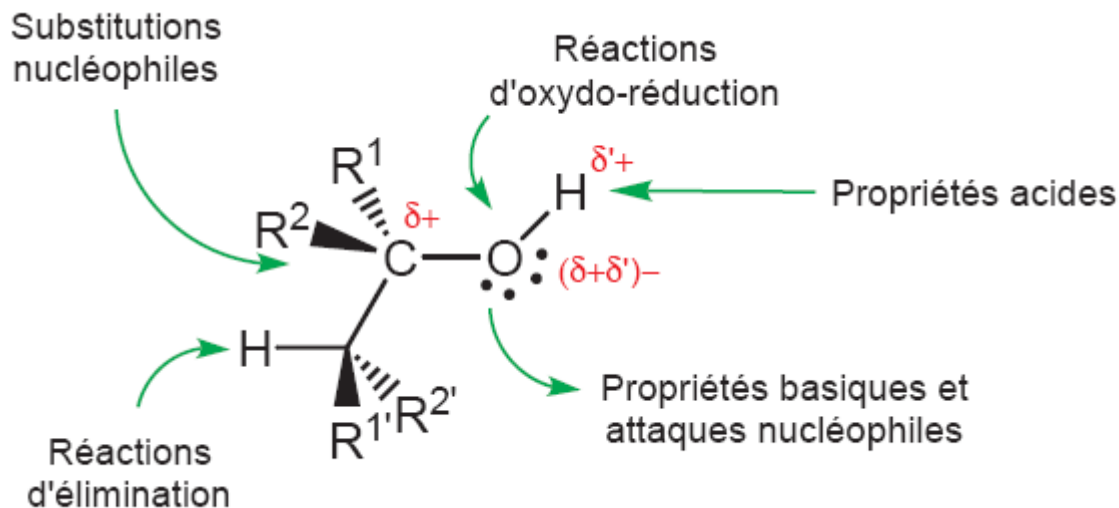
Les réactions associées à cette rupture de la liaison C – O résultent soit de la fixation d'un **nucléophile sur R⁺** (substitution de OH par ce nucléophile) soit du départ d'un **proton H⁺ en α** du

C portant la charge + (élimination de H et OH et formation d'une double liaison).

La facilité de cette rupture diminue des alcools tertiaires aux alcools primaires en raison de la stabilité décroissante du carbocation formé.

Les alcools peuvent donc jouer le rôle d'un **acide** en présence d'une base et celui d'une **base** en présence d'un acide ; ils sont donc **amphotères**.

En milieu neutre, aucun des 2 schémas n'est possible et les alcools sont pratiquement non réactifs.

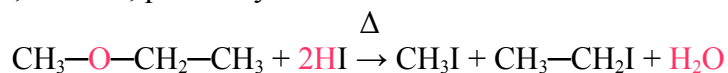


III. Les éthers-oxydes

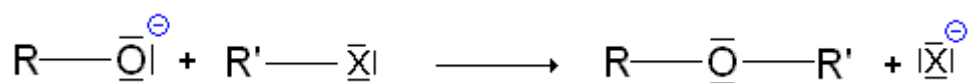
Les **éthers-oxydes** ont un groupement fonctionnel caractérisé par l'enchaînement suivant : C — O — C et pour formule générale R — O — R (éthers symétriques) ou R — O — R' (éthers mixtes).

Ils sont peu réactifs et sont donc souvent employés comme solvant.

Les éthers sont coupés, à chaud, par les hydracides HI et HBr.



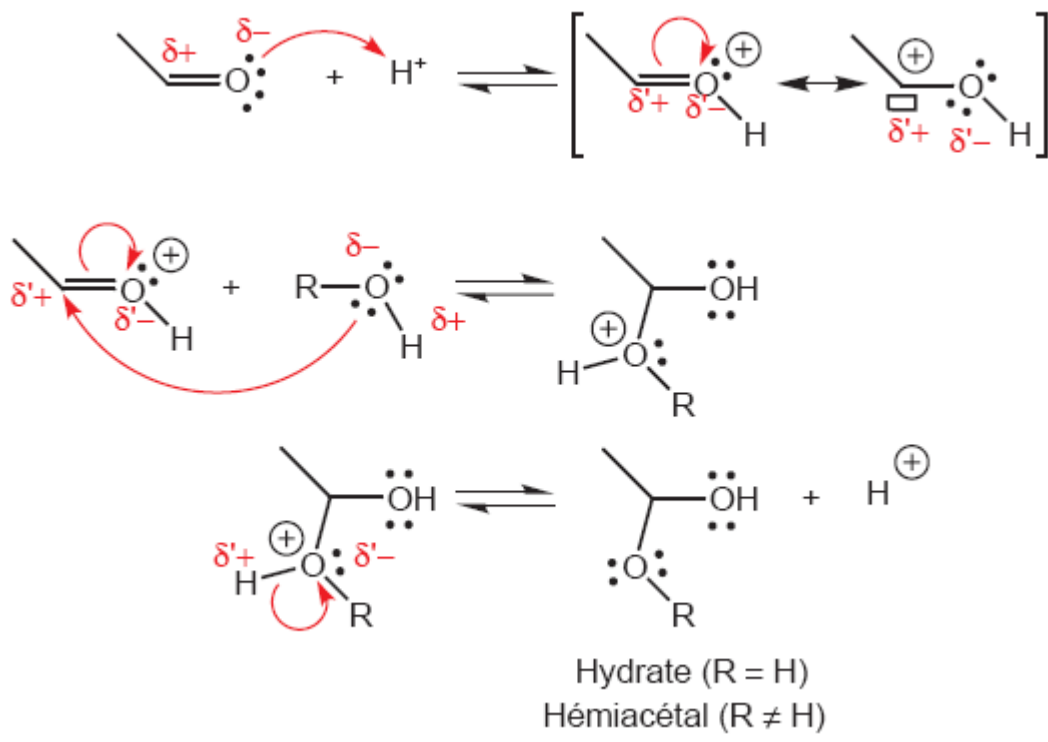
Les éthers-oxydes peuvent être obtenus par **déshydratation des alcools** mais on peut également les préparer par une réaction entre un alcoolate et un dérivé halogéné : **réaction de Williamson**.



IV Acétalisation (réaction avec les aldéhydes et les cétones)

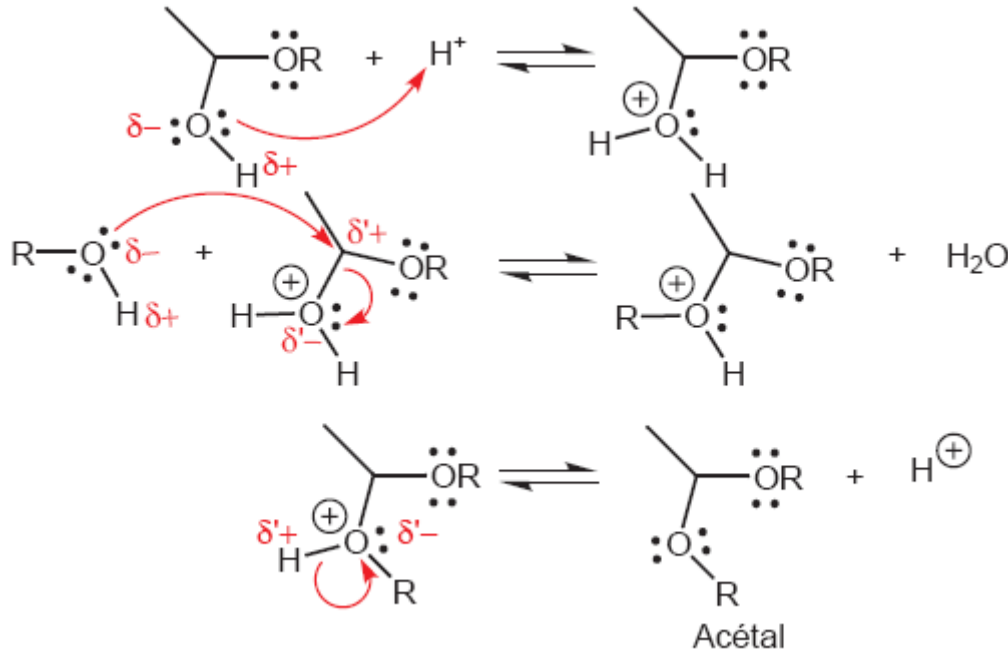
La réaction est catalysée par les acides forts car un alcool est peu nucléophile.

On obtient des acétals avec les aldéhydes et des cétals avec les cétones.



Mécanisme de formation des hémiacétals:

- 1ère étape : activation du caractère électrophile du dérivé carbonyle par protonation de l'atome d'oxygène.
- 2ème étape : attaque nucléophile de l'alcool sur le dérivé carbonyle protoné
- 3ème étape : déprotonation de l'hémiacétal



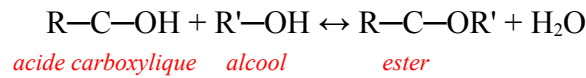
Mécanisme de formation des acétals:

- 1ère étape: protonation de l'hémiacétal
- 2ème étape: substitution nucléophile de l'alcool sur l'hémiacétal protoné (SN2 le plus souvent ; il existe cependant des situations où cette étape est SN1)
- 3ème étape : déprotonation de l'acétal

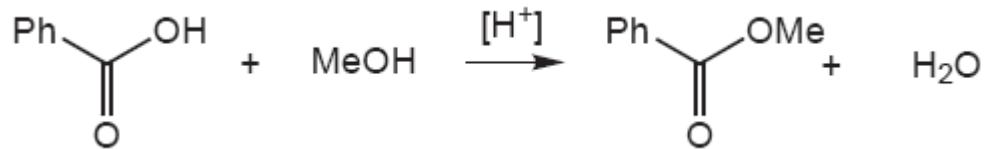
V. Estérification

1. Estérification par les acides carboxyliques

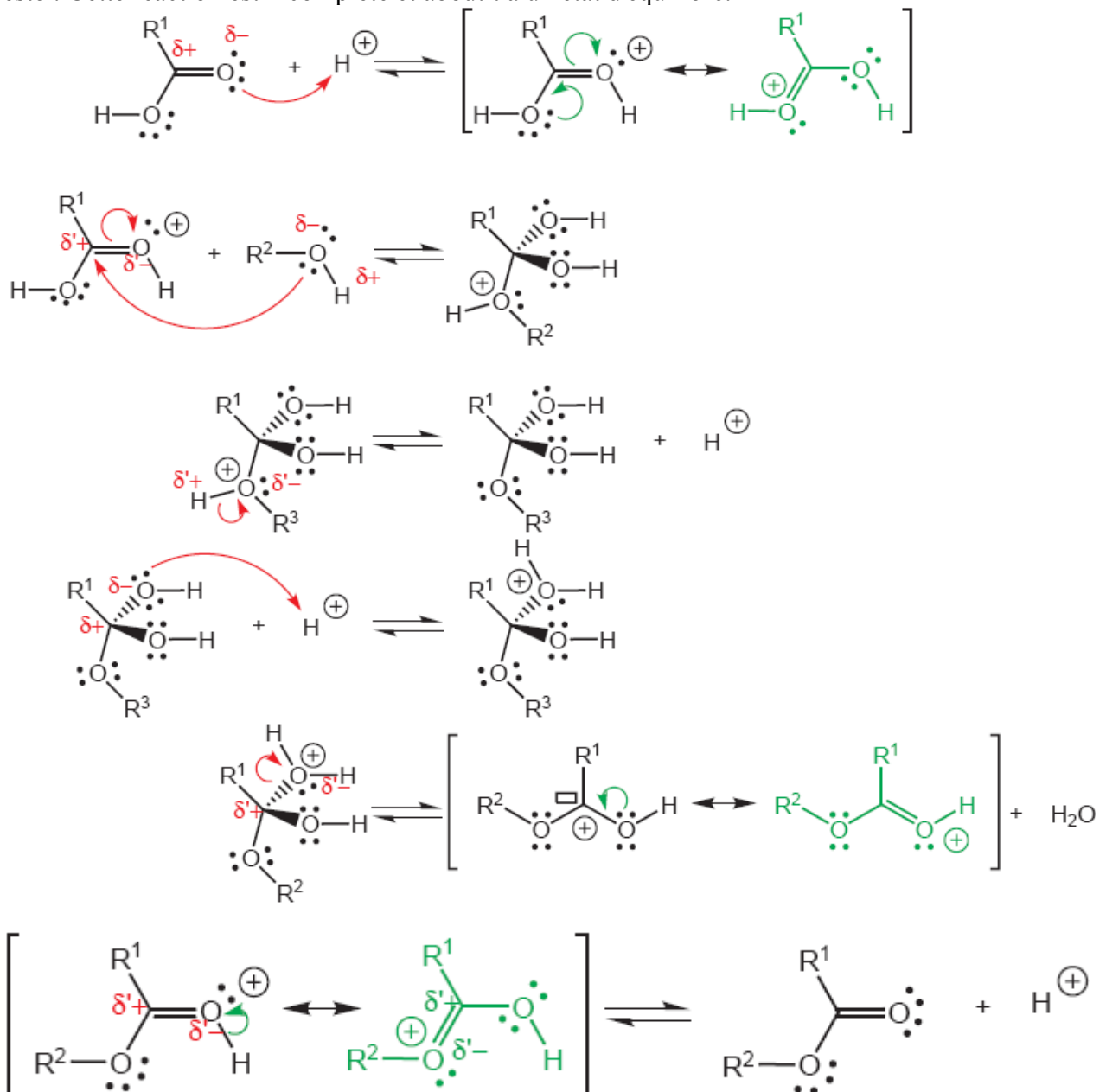
Les alcools réagissent avec les acides carboxyliques R—COOH pour donner un **ester**.



Exemple :



La réaction est catalysée par les acides forts, elle est inversible, la réaction inverse est l'hydrolyse de l'ester. Cette réaction est incomplète et aboutit à un état d'équilibre.



Mécanisme d'estérification des acides carboxyliques:

1ère étape : protonation de l'atome d'oxygène appartenant à la double liaison

2ème étape : attaque nucléophile de l'alcool sur le carbocation formé

3ème étape: déprotonation

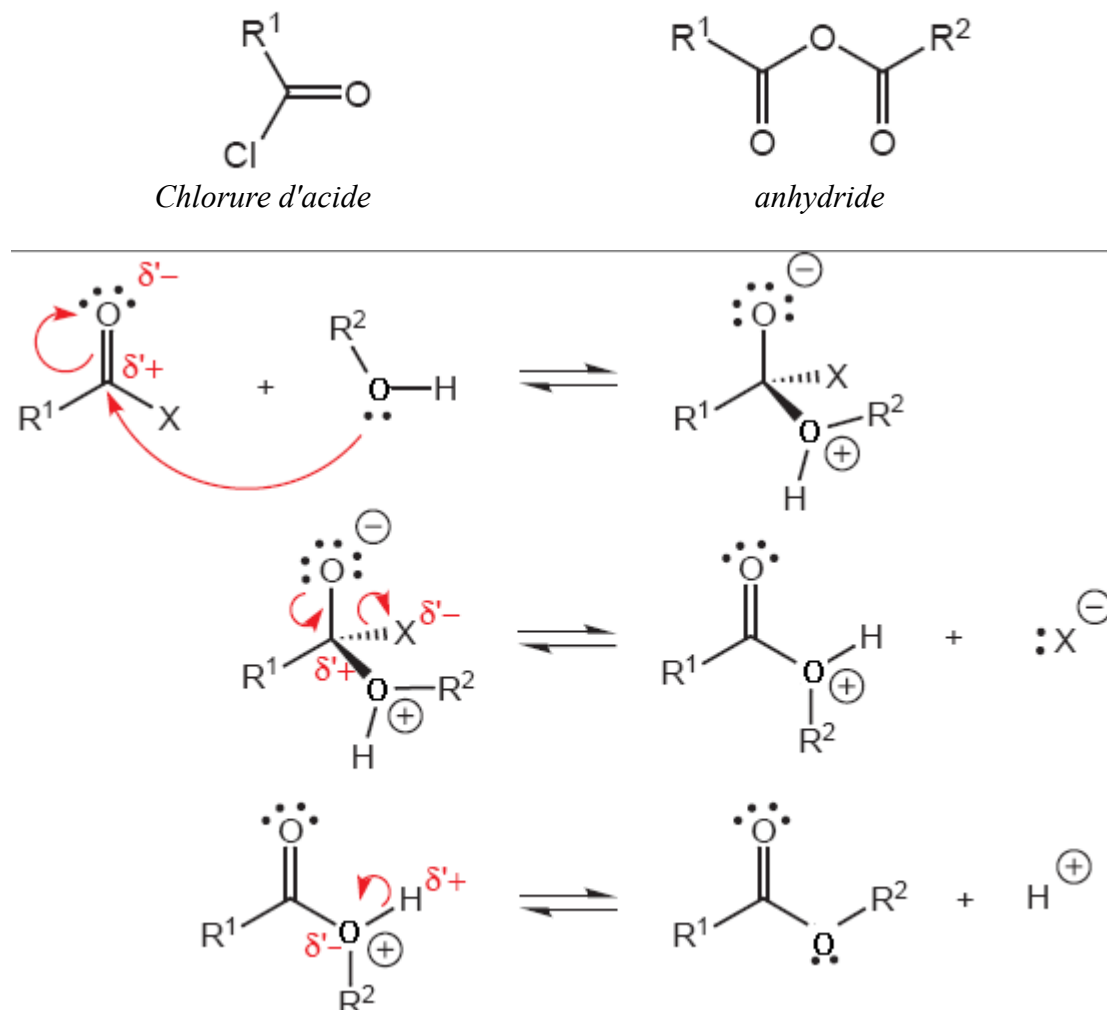
4ème étape: protonation

5ème étape: déshydratation

6ème étape : déprotonation

2. Estérification par chlorure d'acide ou anhydride

Les esters peuvent être obtenus dans de meilleures conditions (réactions plus rapides et plus totales) en utilisant à la place de l'acide, un de ses dérivés : **anhydride** ou **chlorure d'acide**.



Mécanisme de la réaction des alcools avec les chlorures d'acide et les anhydrides:

1ère étape : attaque nucléophile de l'alcool sur le chlorure d'acide ou l'anhydride

2ème étape : élimination de l'ion halogénure ou carboxylate

3ème étape : déprotonation

L'estérification des phénols est très difficile par les acides carboxyliques. En revanche, elle est facilitée en présence d'un chlorure d'acide ou d'un anhydride.

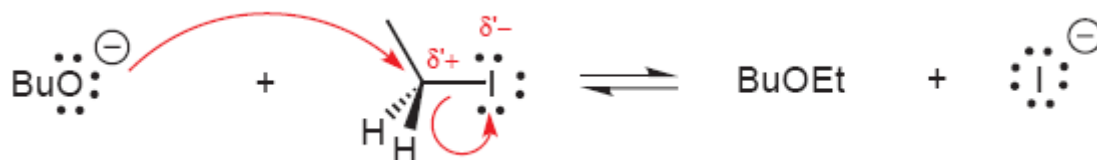
VI. Réaction avec les acides minéraux

Le groupe -OH est un «mauvais groupe partant» : la liaison qui l'unit au carbone se rompt difficilement. Mais le groupe -OH_2^+ qui résulte de la fixation d'un proton (protonation), en milieu acide, sur l'un des doublets libres de l'oxygène, se sépare plus facilement du carbone, comme peut le

faire un halogène. Comme dans le cas des dérivés halogénés, des réactions de **substitution** (+OH₂ remplacé par le nucléophile) ou d'**élimination** (départ de +OH₂ et d'un H en α) deviennent possibles. Ces réactions peuvent s'effectuer selon les mécanismes SN1 ou SN2, E1 ou E2. Les mécanismes monomoléculaires en 2 étapes (SN1 et E1) s'observent principalement avec les alcools tertiaires, en raison de la plus grande stabilité des carbocations tertiaires.

1. Halogénéation par les hydracides

Les hydracides halogénés HX réagissent avec les alcools pour donner des dérivés halogénés.



Remarque: les hydracides halogénés ne réagissent pas avec les phénols.

2. Déshydratation

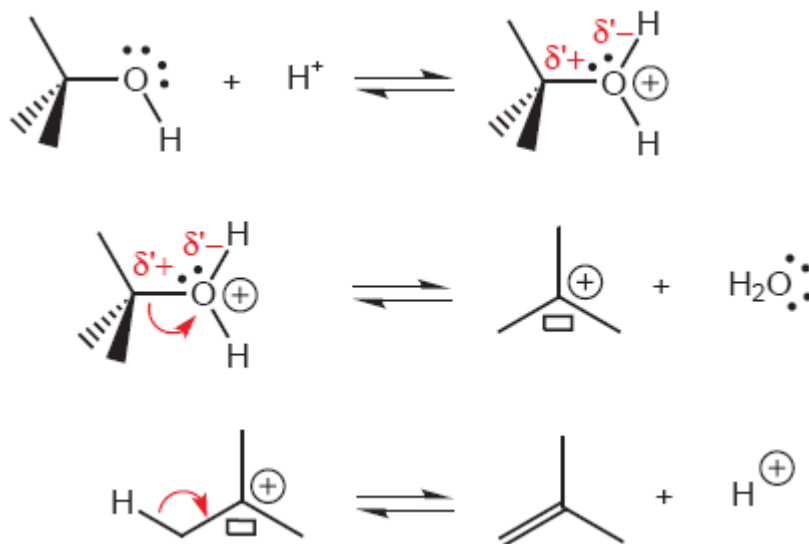
En présence d'**acide sulfurique H₂SO₄** dont les anions sont peu nucléophiles, les alcools ne donnent pas d'esters mais ils se **déshydratent**, c'est-à-dire subissent une perte d'eau.

Dans cette réaction, l'acide joue le rôle de **catalyseur**.

Les alcools tertiaires se déshydratent très facilement (50°C), les alcools secondaires plus difficilement (100°C) et les alcools primaires, encore plus difficilement (150°C).

La déshydratation de l'alcool peut être intramoléculaire ou intermoléculaire (cf paragraphe des éthers-oxydes).

Mécanisme de la déshydratation intramoléculaire:



1ère étape: protonation de l'alcool

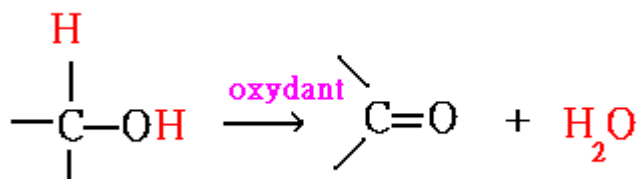
2ème étape : formation du carbocation = étape cinétiquement déterminante monomoléculaire (E1)

3ème étape : élimination d'un proton

Remarque: la déshydratation des phénols ne peut être qu'intermoléculaire et se limite donc à la formation d'éther-oxydes ; elle est possible par la catalyse à haute température.

VII. Oxydation

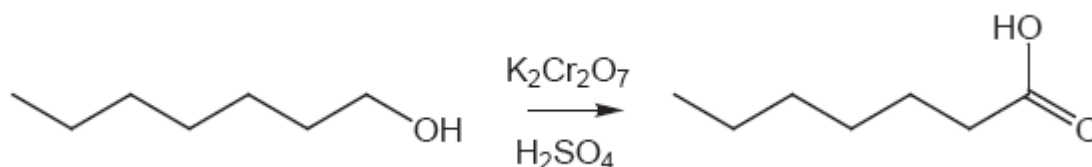
En présence des oxydants usuels (permanganate ou bichromate de potassium en milieu acide par exemple), les alcools subissent une **oxydation** selon le schéma :



- **Les alcools primaires** sont transformés en **aldéhydes** qui, étant très oxydables, sont ensuite transformés en **acides**.

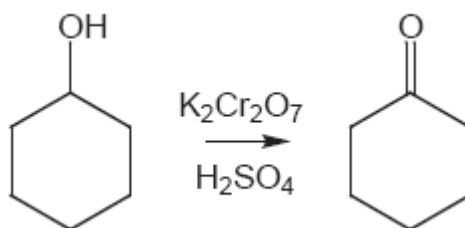
Mais si on effectue la réaction à une température supérieure au point d'ébullition de l'aldéhyde, il distille au fur et à mesure de sa formation, échappe à la seconde oxydation et peut donc être récupéré.

Alcool I + Oxydant → Aldéhyde + Oxydant → Acide



- **Les alcools secondaires** sont transformés en **cétone**.

Alcool II + Oxydant → Cétone

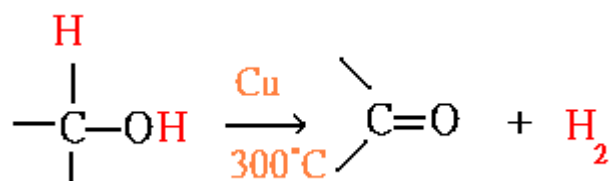


- **Les alcools tertiaires**, ne possédant pas d'hydrogène sur le C fonctionnel ne peuvent être oxydés. Mais ils se déshydratent, car l'oxydation se fait généralement en milieu acide, en donnant un alcène qui peut ensuite être oxydé avec coupure de la double liaison.

Alcool III + Oxydant + H⁺ → Alcène + Oxydant → Produits d'oxydation

VIII. Déshydrogénation

A 300°C, en phase gazeuse, au contact du cuivre qui joue le rôle de catalyseur, les alcools se déshydrogènent.



Comme lors de la réaction d'oxydation, les alcools primaires donnent un aldéhyde et les alcools secondaires donnent une cétone.

Les alcools tertiaires ne peuvent pas se déshydrogéner.

Ce document ainsi que tous les cours indispensables à la P1 sont disponibles gratuitement à l'adresse suivante: <http://www.coursP1bichat-larib.weebly.com>