

Les alcools : différentes classes, oxydation, déshydratation, substitution

Auteur: Lydie Germain, lycée Clémenceau, Reims <http://fizik.chimie.lycee.free.fr/>

Lors de la réaction d'un alcool, reconnaître s'il s'agit d'une réaction d'oxydation, de déshydratation (élimination) ou de substitution.

Connaître les familles de composés obtenus par oxydation ménagée d'un alcool.

Objectifs:

écrire la réaction d'oxydation d'un alcool par les ions permanganate en milieu acide.

Mettre en œuvre au laboratoire une extraction par solvant, un chauffage à reflux, une filtration sous vide, une CCM, une distillation en justifiant du choix du matériel à utiliser.

Déterminer la valeur du rendement d'une synthèse.

1. Les classes d'alcools

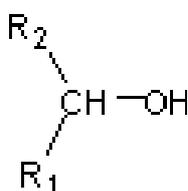
Les alcools sont regroupés en trois catégories, appelées classe, en fonction du nombre d'atome de carbone lié au carbone fonctionnel.

1.1. Alcool primaire

Un alcool est dit primaire lorsque le carbone porteur du groupement $-\text{OH}$ n'est lié qu'à un seul atome de carbone. La formule générale des alcools primaire est $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{OH}$.

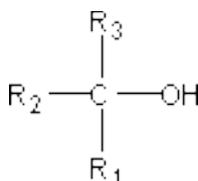
1.2. Alcool secondaire

Un alcool est dit secondaire lorsque le carbone porteur du groupement $-\text{OH}$ est lié à deux atomes de carbone. La formule générale des alcools secondaire est



1.3. Alcool tertiaire

Un alcool est dit tertiaire lorsque le carbone porteur du groupement est lié à trois atomes de carbone. La formule générale des alcools tertiaire est.



2. Oxydation des alcools

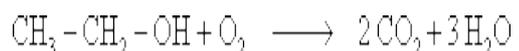
Les alcools peuvent donner lieu à des réactions d'oxydoréduction.

2.1. Oxydation par le dioxygène de l'air

2.1.1. Oxydation brutale: la combustion

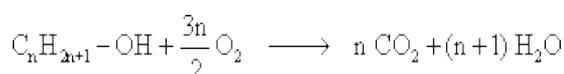
Expérience: un coton imbibé d'éthanol est fixé sur un fil de fer. On enflamme le coton et on l'introduit dans une éprouvette à gaz contenant de l'eau de chaux. On agite, l'eau de chaux se trouble.

Équation de la combustion de l'éthanol dans le dioxygène de l'air:

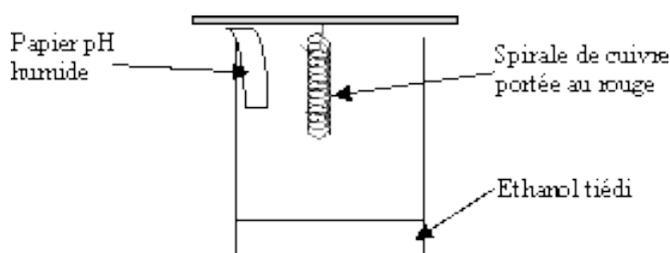


Cette oxydation entraîne la destruction du squelette carboné.

Équation de la combustion d'un alcool dans le dioxygène de l'air:



2.1.2. Oxydation ménagée: expérience de la lampe sans flamme



Expérience:

Observations: la spirale reste incandescente, le papier pH indique la présence d'acides. On sent une odeur fruitée.

La 2,4-DNPH forme un précipité jaune avec le produit formé ou le papier imbibé de réactif de Schiff devient rose.

Conclusion:

L'éthanol et le dioxygène de l'air réagissent à la surface du cuivre, le dioxygène oxyde l'éthanol.

La réaction est exothermique car elle maintient le fil de cuivre au rouge.

L'odeur est caractéristique de l'éthanal, l'acide formé est de l'acide éthanoïque ou acétique.

Équation: Oxydation de l'éthanol en éthanal $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CHO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}$.

Oxydation de l'éthanal en acide éthanoïque $\text{CH}_3-\text{CHO}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{COOH}_{(g)}$.

Donc le bilan donne $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{COOH}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}$

Une oxydation est dite ménagée lorsqu'elle ne modifie pas le squelette carboné de la molécule

2.2. Oxydation ménagée des alcools en solution aqueuse

C'est une oxydation conservant le squelette carboné mais pas le groupe caractéristique hydroxyle.

Les oxydants sont souvent les ions permanganate ou les ions dichromate en solutions acides.

L'oxydation ménagée conduit à des résultats différents selon les classes d'alcools.

2.2.1. Alcool primaire

Exemple: oxydation du butan-1-ol par les ions permanganate.

Expérience: Dans un tube à essais verser 1 mL de butan-1-ol, puis ajouter dans l'ordre 2 mL d'acide sulfurique (6 mol.L^{-1}) puis 1 mL de permanganate de potassium ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$)

On prélève quelques gouttes de la solution obtenue:

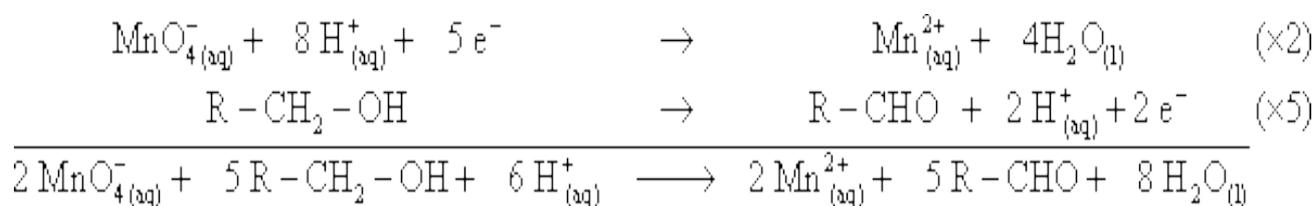
Que l'on verse dans 2,4-DNPH: il y a formation d'un précipité jaune.

Que l'on verse dans de la liqueur de Fehling: il y a formation d'un précipité rouge brique.

Observation: il y a décoloration du permanganate de potassium, les ions MnO_4^- ce sont transformés en ions Mn^{2+} : ils sont réduits.

Il y a eu formation d'un aldéhyde: le butan-1-ol s'est transformé en butanal.

Équation: couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{R}-\text{CHO}/\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$

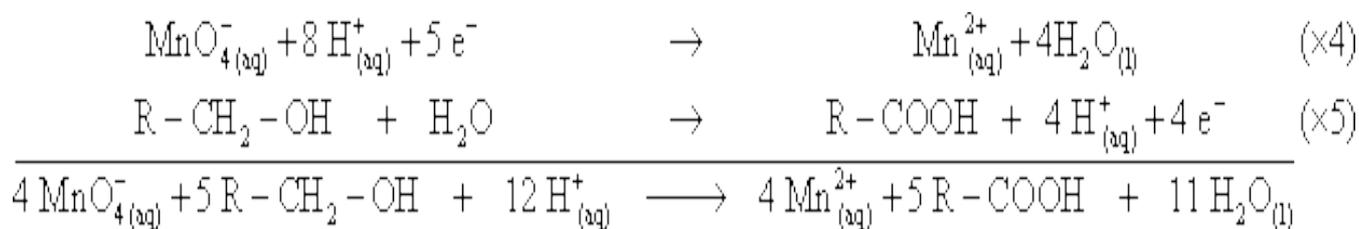


Conclusion: L'oxydation ménagée d'un alcool primaire conduit à la formation de l'aldéhyde ayant le même squelette carboné.

Remarque:

Si l'oxydant est en excès, il peut ensuite réagir avec l'aldéhyde formé et l'oxyder en acide carboxylique.

Le bilan fait donc intervenir les couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{R}-\text{COOH}/\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$



4. Réactions de substitution du groupe caractéristique

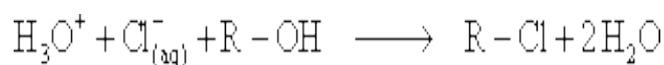
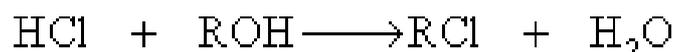
Expérience: On verse dans 3 tubes à essais 1 mL d'une solution de chlorure de zinc dans de l'acide chlorhydrique concentré (réactif de Lucas). On ajoute dans chacun des tubes 1 mL d'alcool.

Avec un alcool tertiaire formation rapide d'un trouble blanc à l'interface

Avec un alcool secondaire le trouble se forme plus lentement

Avec un alcool primaire il faut chauffer pour que le trouble apparaisse.

Il se forme un chlorure d'alkyle ($ZnCl_2$ est le catalyseur)



Au cours de cette transformation, le groupe $-OH$ est remplacé par un atome de chlore: c'est une réaction de substitution conduisant à un composé chloré.

On peut réaliser une réaction de substitution avec d'autres hydracides halogénés comme HI ($H_3O^+ + I^-$) ou HBr ($H_3O^+ + Br^-$), l'alcool sera transformé en composé halogéné.