

Les alcools

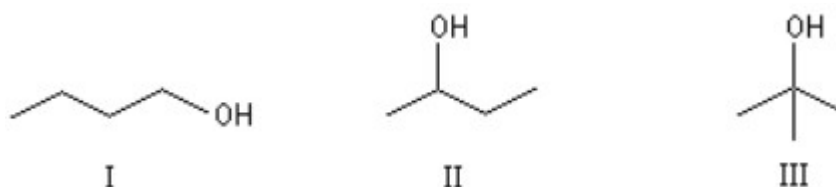
1. Introduction

1.1 Nomenclature

On appelle *alcool* un composé dans lequel un groupe caractéristique *hydroxyle* -OH est lié à un *atome de carbone saturé*.

La chaîne principale est la chaîne la plus longue qui porte le groupe -OH. La numérotation de la chaîne est choisie de façon que le groupe -OH ait le numéro le plus petit. Le nom de l'alcool est formé en ajoutant le suffixe *ol* au nom de l'hydrocarbure possédant le même nombre d'atomes de carbone que la chaîne principale.

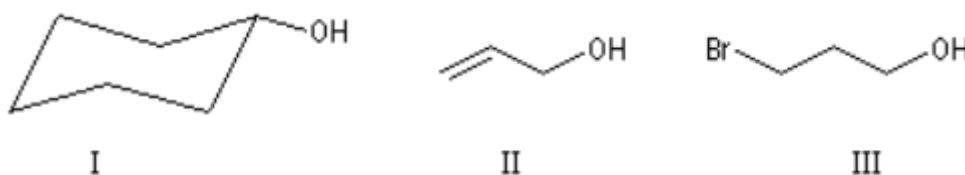
Les trois alcools suivants ont pour formule $C_4H_{10}O$. Ce sont des isomères de position.



I	II	III
Butan-1-ol	Butan-2-ol	2-Méthylpropan-2-ol

Notons qu'il existe deux molécules de butan-2-ol énantiomères.

La chaîne carbonée peut être insaturée, si l'insaturation n'affecte pas l'atome de carbone portant le groupe hydroxyle.



I	II	III
Cyclohexanol	Prop-2-ène-1-ol	3-Bromopropan-1-ol

Les *énols*, composés dans lesquels le groupe -OH est lié à un *atome de carbone insaturé* ou les *phénols* dans lesquels ce groupe est lié à un *cycle aromatique*, ne sont pas des alcools.

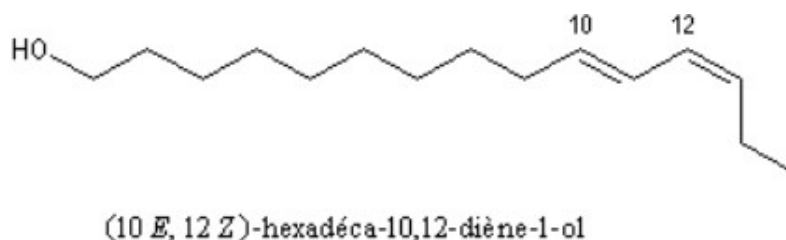
1.2 Classe

Selon que l'atome de carbone portant le groupe caractéristique -OH est lié à 1, 2, 3 atomes de carbone, l'alcool est qualifié de primaire, secondaire, tertiaire. Le butan-1-ol, le butan-2-ol, le 2-méthylpropan-2-ol sont des isomères de position de formule brute $C_4H_{10}O$ appartenant aux trois classes.

Alcool	butan-1-ol	butan-2-ol	2-méthylpropan-2-ol
Classe	I	II	III

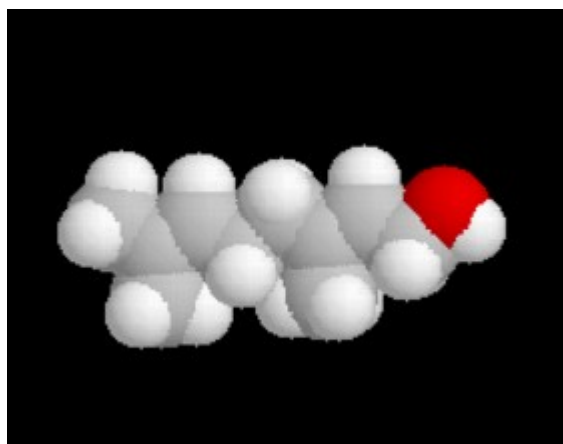
1.3 État naturel

Beaucoup d'alcools existent à l'état naturel. Le méthanol était obtenu autrefois par distillation du bois. L'éthanol se forme par fermentation des jus sucrés. Le (10*E*, 12*Z*)-hexadéca-10,12-diène-1-ol ou bombykol est une phéromone sexuelle du bombyx qui a été isolée en 1959 par J. Butenandt.

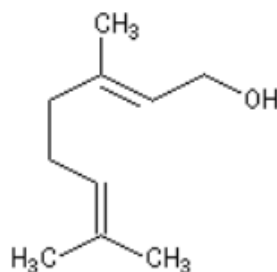


Le rétinol ou vitamine A est le précurseur biochimique des rétinoïdes qui jouent un rôle essentiel dans le mécanisme de la vision.

Le menthol est l'un des constituants de l'essence de menthe. Le cholestérol est le représentant le plus connu d'une famille de composés extrêmement importants en biochimie : les stéroïdes.



Le (*E*)-3,7-diméthyl-2,6-octadién-1-ol ou *géranol* est un alcool terpénique présent dans l'essence de géranium.

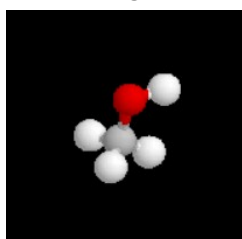


Le (*Z*)-3,7-diméthyl-2,6-octadién-1-ol, diastéréoisomère du précédent est le *nérol*.

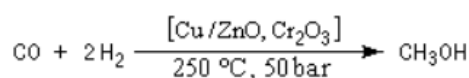
2. Quelques alcools importants

2.1 Méthanol CH₃OH

C'est l'alcool dont le tonnage produit est le plus grand.

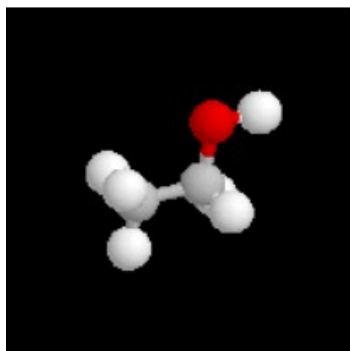


Le méthanol est produit par addition entre H₂ et CO.

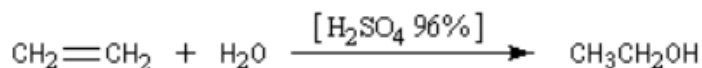


Les produits dérivés sont les suivants : 50 % méthanal, 10 % diméthyltéréphtalate (fibres polyesters), 10 % méthyltertiobutyléther MTBE (additif pour carburant), 6 % acide éthanique (par carbonylation avec CO), 13 % divers (méthylamine, chlorométhane, méthylméthacrylate).

2.2 Ethanol C₂H₅OH

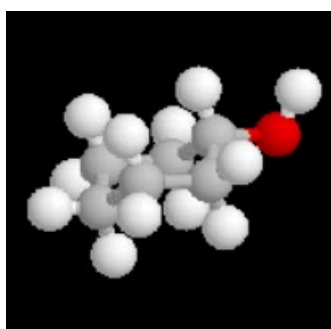


L'éthanol peut être obtenu par fermentation de sucres. Une autre voie d'accès est la synthèse à partir de [l'éthène](#) qui représente 30 % de la production en Europe et 60 % aux USA.

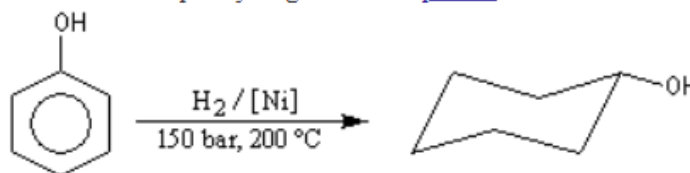


Il est utilisé en tant que solvant, pour la synthèse de dérivés halogénés et [d'éthanoate d'éthyle](#).

2.3 Cyclohexanone C₆H₁₁OH



Le cyclohexanol est obtenu par hydrogénation du [phénol](#).



Son oxydation en acide adipique (hexanedioïque) est une étape de la synthèse du [Nylon 6-6](#).

Les polyols ou polyalcools sont des composés comportant plusieurs groupes -OH. L'éthane-1, 2- diol est utilisé dans la préparation de polyesters. Le propane-1, 2, 3-triol (glycérol) sert à la préparation de la nitroglycérine.

3. Propriétés physiques

3.1 Caractéristiques géométriques et énergétiques

Par définition, l'atome de carbone fonctionnel est lié par des liaisons simples qui se développent selon les directions d'un tétraèdre. L'atome d'oxygène contracte deux liaisons simples respectivement avec l'atome de carbone et l'atome d'oxygène. La géométrie localement plane autour de l'atome d'oxygène dérive d'un arrangement tétraédrique des paires d'électrons. Puisque les paires non liantes occupent en moyenne un volume plus grand que les paires liantes, on prévoit un angle entre les liaisons $\alpha < 109^\circ$. Le tableau suivant regroupe quelques valeurs moyennes de grandeurs géométriques et énergétiques.

$d(\text{C}-\text{O})$ (nm)	$d(\text{O}-\text{H})$ (nm)	$\alpha(\text{COH})$ (°)	$D^\circ(\text{C}-\text{O})$ (kJ.mol ⁻¹)	$D^\circ(\text{O}-\text{H})$ (kJ.mol ⁻¹)
0,143	0,096	106	343	463

L'énergie de la liaison C-O est élevée. Sa réactivité s'explique avant tout par sa polarité et sa polarisabilité. La présence de l'atome d'oxygène plus électronégatif (3,5 dans l'échelle de Pauling) que les atomes de carbone (2,5) et d'hydrogène (2,1) ainsi que la géométrie de la molécule sont à l'origine d'un moment dipolaire permanent pour la molécule.

Alcool	Constante diélectrique ϵ_r	Moment dipolaire μ (D)
Méthanol	32,6	1,71
Ethanol	24,3	1,68

3.2 Températures de changement d'état

Le tableau suivant regroupe les températures de changement d'état de quelques alcools courants.

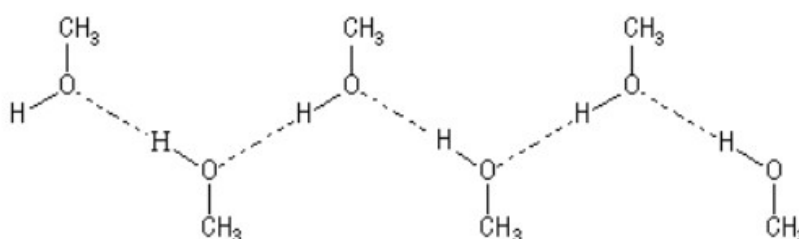
Nom de l'alcool	TF (°C)	TE (°C)	Densité d
méthanol	-97	64,7	0,792
éthanol	-114	78,3	0,789
propan-1-ol	-126	97,2	0,804
propan-2-ol	-88	82,3	0,786
butan-1-ol	-90	117,7	0,810
2-méthylpropan-2-ol	2	82,5	0,789
hexan-1-ol	-52	155,8	0,820
dodécanol	24	259	0,831

Ces constantes physiques sont beaucoup plus élevées que celle des hydrocarbures de même masse molaire.

Composé	propane ($M = 44 \text{ g.mol}^{-1}$)	éthanol ($M = 46 \text{ g.mol}^{-1}$)
Température d'ébullition	- 42 °C	78,5 °C

Cela s'explique par l'association des molécules d'alcool par liaison hydrogène. Le dessin ci-dessous schématise un exemple d'association dans le cas du méthanol.

Les liaisons hydrogène se rencontrent chaque fois que l'atome d'hydrogène est lié à un atome fortement électronégatif (F, S, O). La taille très faible de l'atome d'hydrogène (rayon de Van der Waals : $r_W = 120 \text{ pm}$) lui permet d'approcher très près de l'atome d'oxygène et d'interagir fortement avec lui.



3.3 Les alcools en tant que solvants

Du fait de la présence du groupe -OH, les alcools jusqu'à 5 atomes de carbone sont très solubles dans l'eau avec laquelle ils s'associent par liaisons hydrogène. L'éthanol est *miscible à l'eau en toute proportions*. Le mélange n'a pas un caractère idéal et il s'effectue avec contraction de volume et dégagement de chaleur. Notons qu'il est impossible de préparer l'alcool absolu (100 % en éthanol) par distillation du mélange éthanol-eau car il existe un azéotrope positif (à point d'ébullition minimum) pour une teneur de 95 % en alcool.

L'éthanol et le méthanol dissolvent également assez bien certains composés ioniques. Comme ils sont miscibles à de nombreux composés organiques on les utilise fréquemment en synthèse organique comme solvants, par exemple dans des réactions de substitutions où le nucléophile est un ion halogénure.

4. Réactions d'oxydo-réduction

4.1 Réactifs usuels impliquant des éléments de transition

Les oxydants les plus classiques sont ceux qui impliquent des dérivés oxygénés de métaux de transition.

- Les dérivés du Cr (VI) sont souvent utilisés. Les ions dichromate en milieu acide sont des oxydants puissants qui peuvent être mis à profit dans le dosage des alcools.

$E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$. Malheureusement, leur toxicité limite leur emploi

- Les ions permanganate MnO_4^- : $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ sont utilisables mais ils sont peu chimiosélectifs et oxydent d'autres fonctions

- Les ions ferrate FeO_4^{2-} , stables dans un domaine restreint de pH en milieu très basique, peuvent également constituer des réactifs intéressants d'oxydation : $E^0(\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}) = 2,2 \text{ V}$



Le dichromate de potassium est un solide de couleur orange. Il est dissous dans une solution d'acide sulfurique. Le volume est complété par de l'eau distillée. Les composés du Cr (VI) sont *dangereux*. Ils présentent malheureusement la propriété d'induire certains *cancers*. Comme l'absorption par voie cutanée constitue le risque principal, il est indispensable d'utiliser des gants pour manipuler ces composés. On peut effectuer le dosage de l'éthanol en le faisant réagir avec un volume connu de solution titrée de dichromate de potassium en excès ce qui permet de rendre la réaction d'oxydation quantitative. Le dichromate restant est réduit par une solution titrée de sel de Mohr.

4.2 Influence de la classe de l'alcool

Intéressons-nous à l'oxydation de 3 des 4 alcools isomères de formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ appartenant à chaque classe : le butan-1-ol, le butan-2-ol et le 2-méthylpropan-2-ol.



Les deux tubes de gauche contiennent respectivement du butan-1-ol et une solution de dichromate de potassium dans l'acide sulfurique. Dans le tube de droite, on a introduit une petite quantité d'alcool dans la solution de dichromate de potassium. Une coloration bleu-vert se développe qui témoigne de la réduction des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en ions Cr^{3+} .



Dans le tube où s'est déroulée l'oxydation, on a ajouté une petite quantité de pentane. Après agitation, le butanal formé par oxydation de l'alcool se concentre dans cette phase organique (phase supérieure).

Quelques mL de la phase organique surnageante sont ajoutés dans deux autres tubes :

- le premier contient une solution de [réactif de Schiff](#) qui vire au rose ;
- le second contient une solution de [2,4-DNPH](#) dans laquelle on observe un précipité de 2,4-dinitrophénylhydrazone.

Avec le butan-2-ol, la réaction est plus lente qu'avec le butan-1-ol. Le test à la 2,4-DNPH est positif. En revanche, on n'observe pas de réaction avec le réactif de Schiff. Avec le 2-méthylpropan-2-ol, il n'y a pas de réaction. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Alcool	butan-1-ol	butan-2-ol	2-méthylpropan-2-ol
Vitesse	rapide à froid	lente à froid	-
Produit	butanal	butanone	-

Les différences de comportement des alcools vis à vis de l'oxydation sont très nettes suivant la classe à laquelle ils appartiennent. La présence d'un atome d'hydrogène sur l'atome fonctionnel est indispensable pour que l'alcool soit oxydé. Les alcools tertiaires, ne sont pas oxydés.

Classe	primaire	secondaire	tertiaire
Produit d'oxydation	aldéhyde	cétone	-

Notons qu'un alcool tertiaire comme le 2-méthylpropan-2-ol est facilement déshydraté en alcène par chauffage modéré en présence d'acide. Cet alcène peut alors subir une coupure oxydante. C'est la raison pour laquelle les alcools tertiaires donnent un test positif avec les oxydants forts en milieu acide.