
Ch.O5 – Alcools et thiols

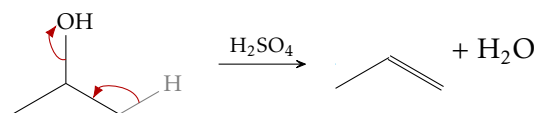
Dans ce chapitre

I. Déshydratation des alcools	2
II. Oxydation des alcools	2
II.1. Oxydations ménagées	2
II.2. Couples oxydant/réducteur. Demi-équations	3
II.3. Bilan des oxydations ménagées	3
III. Thiols	4
III.1. Présentation	4
III.2. Oxydation des thiols	4

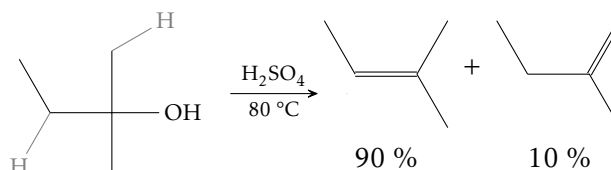
I. Déshydratation des alcools

La déshydratation d'un alcool produit **un alcène**. Elle appartient à une catégorie de réactions appelées les **éliminations**. Elle se produit en présence d'un acide fort, comme l'acide sulfurique H_2SO_4 ou l'acide phosphorique H_3PO_4 .

Le groupe OH part avec **un atome d'hydrogène porté par un carbone voisin** de celui qui porte OH. En l'absence d'atome H voisin, la molécule ne peut pas subir de déshydratation.



S'il y a **plusieurs** carbones voisins porteurs d'atomes H, la réaction peut donner lieu à **plusieurs produits** de réaction, en quantités variables. **Le produit le plus stable est produit majoritairement.**



Un alcène plus substitué est plus stable.

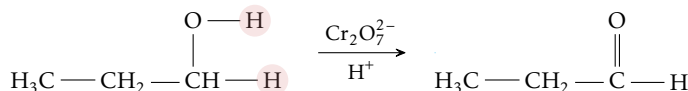
Cette réaction est **régiosélective** : la liaison double apparaît plus favorablement sur une certaine zone de la molécule.

II. Oxydation des alcools

II.1. Oxydations ménagées

Les oxydations **ménagées** ne modifient pas le squelette carboné, seulement la fonction de la molécule.

En présence d'un oxydant assez doux en milieu acide, un alcool **primaire** s'oxyde en **aldéhyde**.

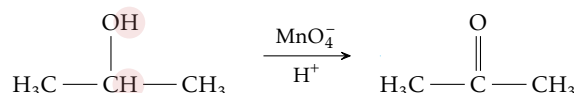


La réaction revient à **éliminer deux atomes d'hydrogène** : celui de la fonction OH, et l'un de ceux du carbone fonctionnel.

Remarque.

Le mot **aldéhyde** a été formé à partir de l'anglais **alcohol dehydrogenated** (alcool déshydrogéné).

On peut oxyder de la même manière un alcool **secondaire** : il se transforme en **cétone**.



Là aussi, la réaction revient à **éliminer deux atomes d'hydrogène** : celui de la fonction OH, et celui du carbone fonctionnel.

Remarque.

Les alcools **tertiaires ne peuvent pas être oxydés** par oxydation ménagée.

II.2. Couples oxydant/réducteur. Demi-équations

Définitions

oxydation : perte d'électrons.

réduction : gain d'électrons.

Définitions

oxydant : espèce capable de **capter** des électrons.

réducteur : espèce capable de **donner** des électrons.

Dans les réactions précédentes, les alcools jouent le rôle de réducteurs, puisqu'ils peuvent être oxydés.

L'espèce oxydée et la molécule obtenue forment **un couple oxydant/réducteur**. Ces réactions peuvent souvent se faire en milieu aqueux, car les alcools sont souvent hydrosolubles, ainsi que les réactifs oxydants. Les demi-équations suivantes servent notamment aux calculs de quantités de matières lors des titrages.

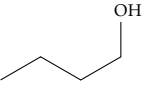
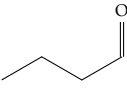
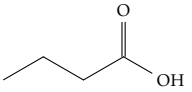
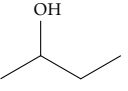
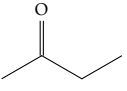
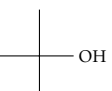
oxydant	réducteur	demi-équation
aldéhyde	alcool primaire	$R-CH_2-OH = R-CH=O + 2 H^+ + 2 e^-$
cétone	alcool secondaire	$R_1R_2CH-OH = R_1R_2C=O + 2 H^+ + 2 e^-$

TAB. 1 – Couples oxydant/réducteur et demi-équations associées.

Notions sur les réactions d'oxydoréduction.

- Une demi-équation fait apparaître les électrons perdus ou gagnés. Si les électrons sont à **droite** du signe « = », ils sont **perdus**; c'est une **oxydation**. Et inversement.
- Une demi-équation ne fait intervenir qu'**un seul couple** oxydant/réducteur.
- Une demi-équation peut faire apparaître **d'autres espèces** chimiques que l'oxydant et le réducteur (H^+ , H_2O ...); elles servent à équilibrer les éléments chimiques.
- Pour établir une **réaction d'oxydo-réduction**, on additionne la demi-équation d'un couple (oxydation) avec la demi-équation d'un autre couple (réduction).
- Les **électrons** des deux demi-équations doivent être **en même nombre**, et doivent **disparaître** dans l'équation de réaction obtenue.

II.3. Bilan des oxydations ménagées

 primaire	oxydation →	 aldéhyde	oxydation →	 acide carboxylique
 secondaire	oxydation →	 cétone	×	
 tertiaire	×			

TAB. 2 – Bilan des oxydations ménagées. L'oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques sera vue dans un autre chapitre.

III. Thiols

III.1. Présentation

Les thiols sont les composés comportant un groupe SH , ou l'atome de soufre est l'analogue de l'atome d'oxygène de la fonction alcool.

L'élément soufre étant dans la même colonne que l'oxygène dans le tableau périodique, ils possèdent la même valence.

L'atome S étant **moins électronégatif** que O, la liaison $\text{S}-\text{H}$ est **moins polarisée** que la liaison $\text{O}-\text{H}$.

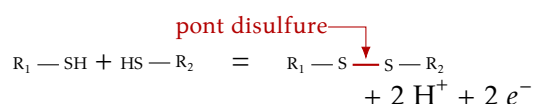


éthanethiol

III.2. Oxydation des thiols

Les thiols peuvent réagir deux à deux en se liant par un **pont disulfure**.

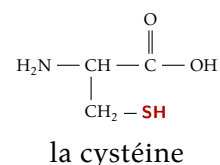
C'est une réaction d'**oxydation** de l'atome de soufre.



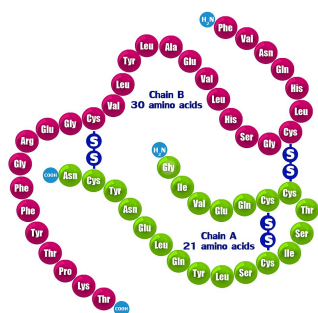
Dans les milieux biologiques, deux molécules de cystéine subissent cette réaction.

La cystéine est un acide aminé portant un groupe SH dans sa chaîne latérale.

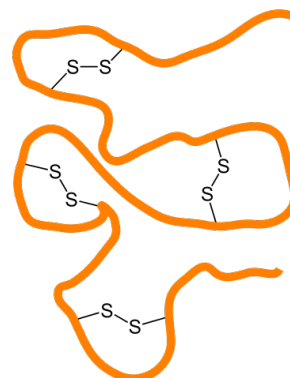
Un pont disulfure formé entre deux cystéines contribue à la structure tertiaire d'une protéine.



Human Insulin



Crédits : Zappys Technology Solutions, CC BY 2.0
<https://creativecommons.org/licenses/by/2.0>, via
 Wikimedia Commons



Crédits : Jü, CC0, via Wikimedia Commons

- (a) L'insuline humaine, un peptide, comporte trois ponts disulfure. (b) Les ponts disulfure contribuent à la structure tridimensionnelle des protéines.

FIG. 1 – Exemples de ponts disulfure en biologie.