

Alcools et dérivés

Structure: Les alcools sont des composés de structure générale: ROH , où R : alkyle.

R_1CH_2OH : primaires

R_1R_2CHOH : secondaires

$R_1R_2R_3COH$: tertiaires

si on a: $ArOH$ = phénol

↓
aryle

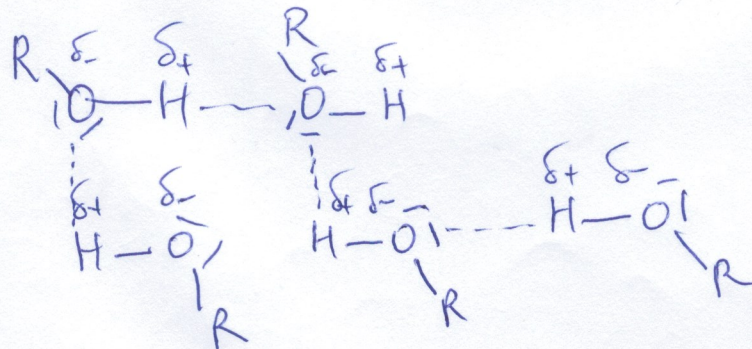
Parmi les dérivés des alcools, deux sont particulièrement importants: les éthers ($R-O-R'$) et les époxydes



A) Les alcools:

1 - Propriétés physiques:

La formation de liaisons hydrogène intermoléculaires implique qu'aucun alcool n'est gazeux à T_p ambiante

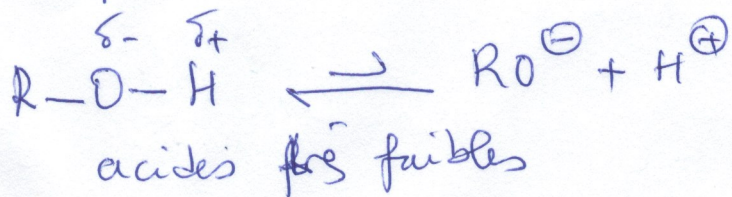


2) Propriétés chimiques:

D'une manière générale, deux ruptures sont possibles sur les alcools: la première implique une coupure de la liaison O-H et la seconde une coupure de la liaison C-O.

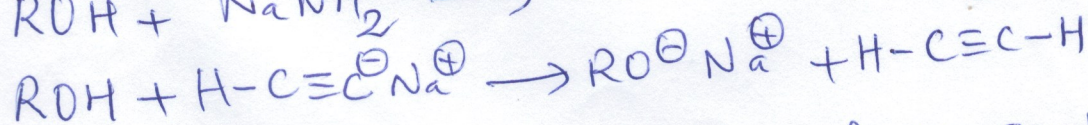
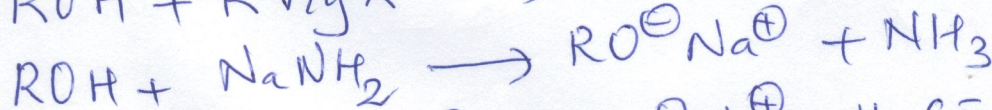
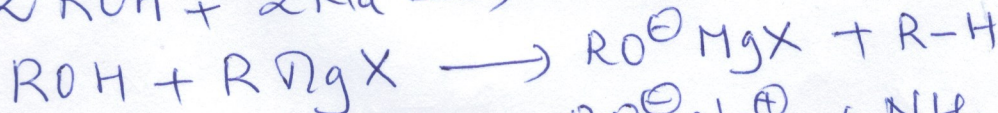
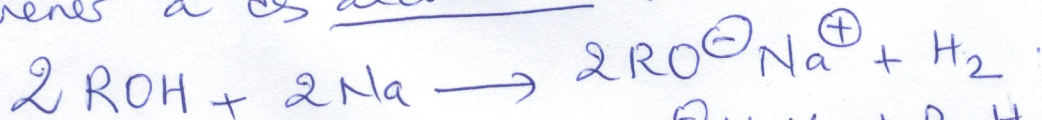
2) Réactions mettant en jeu la liaison O-H:

Propriétés acido-basiques:



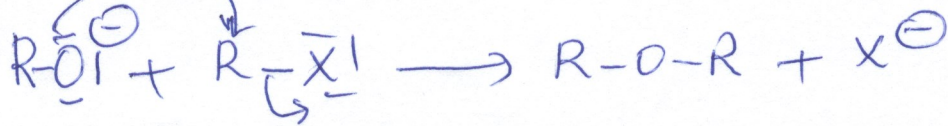
Le pKa des alcools primaires est du même ordre que celui de l'eau (15,7) et plus élevé pour les alcools secondaires et tertiaires (entre 18 et 20). Les acidités, liées entre autre à la stabilité des anions formés lors de la déprotonation, montrent que les alcools ont une acidité égale ou inférieure à celle de l'eau.

Les alcools ne réagissent donc que sur des bases très fortes (NaOH et KOH sont sans action) pour mener à des alcoolates:

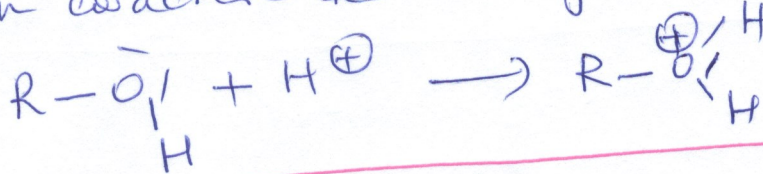


Les alcoolates RO^{\ominus} sont des bases conjuguées d'acides faibles: ils ont un caractère de bases fortes et sont de bons nucléophiles.

Pour cela, les alcoolates peuvent mener à la formation d'éthers oxydes (réaction de Williamson):

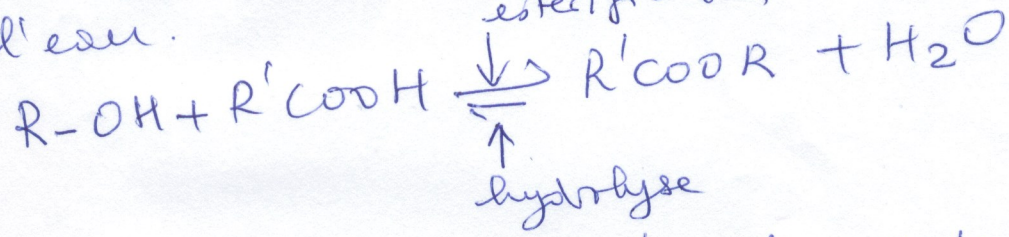


En plus, les doublets de l'oxygène donnent aux alcools un caractère de base faible:



Les alcools ont à la fois des propriétés acides et basiques: ce sont des composés amphotères.

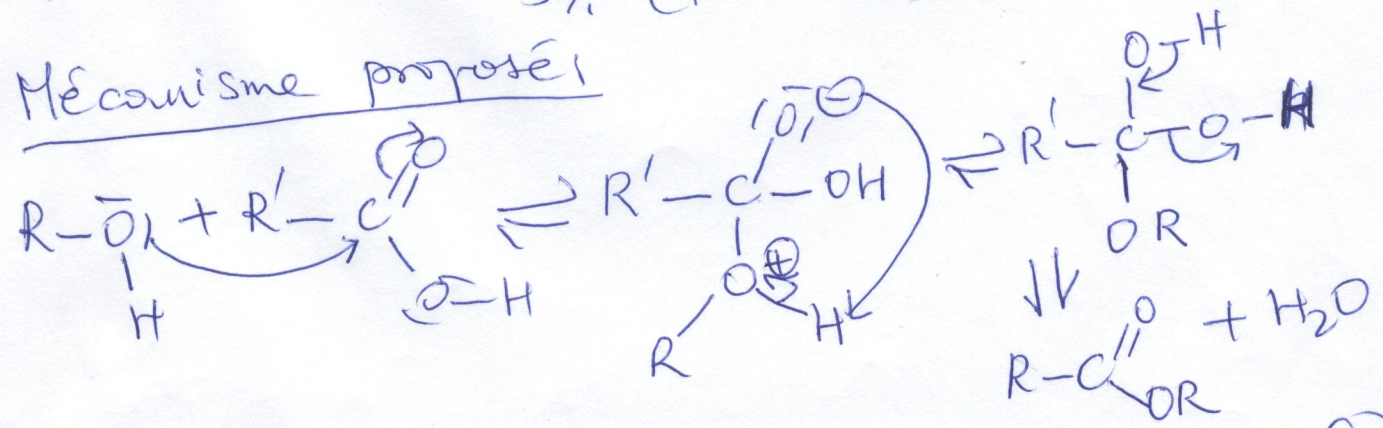
Esterification: c'est l'action d'un alcool sur un acide carboxylique pour mener à un ester et de l'eau.



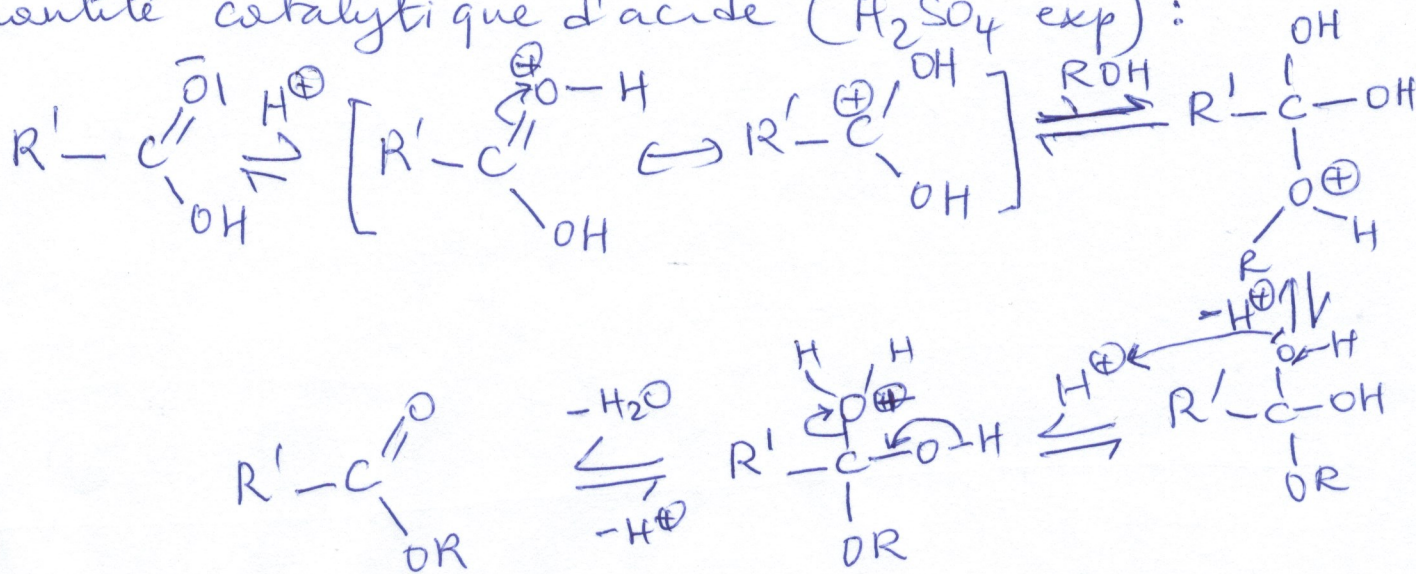
est: R₀ lente et K ne dépend pas de t (cathodique)
très sensible à l'encombrement stérique de l'alcool de départ

Les rendements: 70% (primaire)
60% (secondaire)
5% (tertiaire).

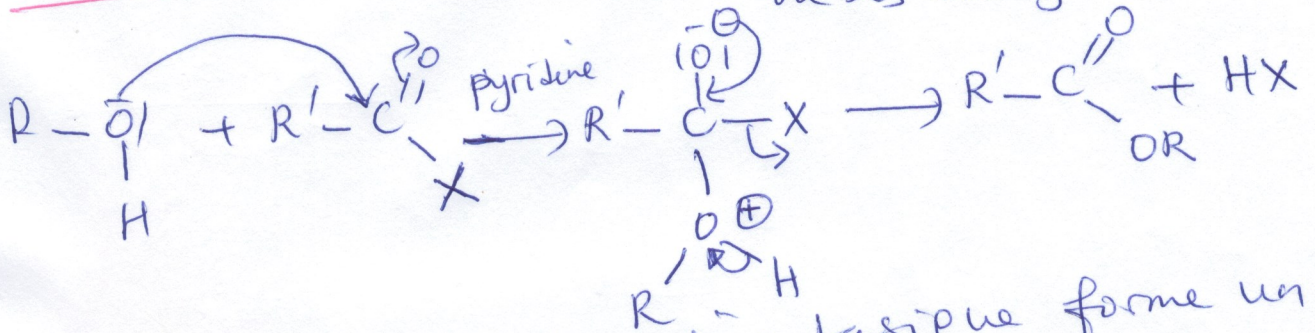
Mécanisme proposé



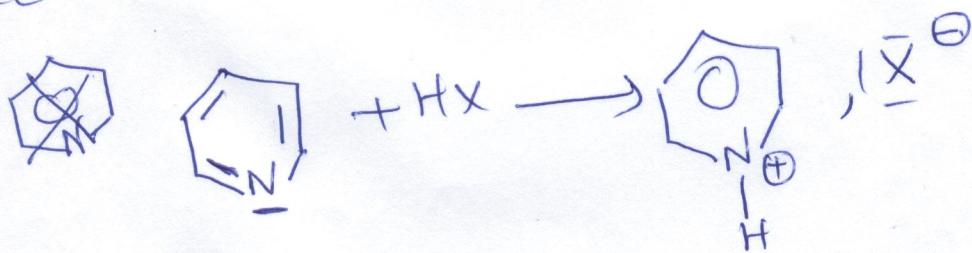
cette RO peut être accélérée en présence d'une quantité catalytique d'acide (H_2SO_4 exp) :



Achois des dérivés d'acides: halogénures d'acide ou les anhydrides d'acides

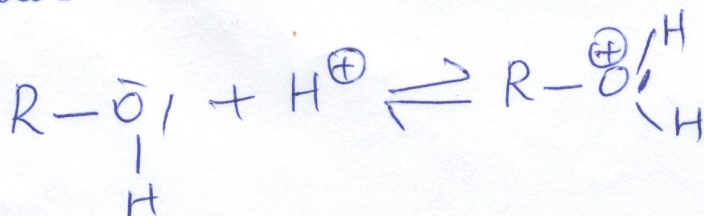


La pyridine par son caractère basique forme un sel avec l'acide formé :



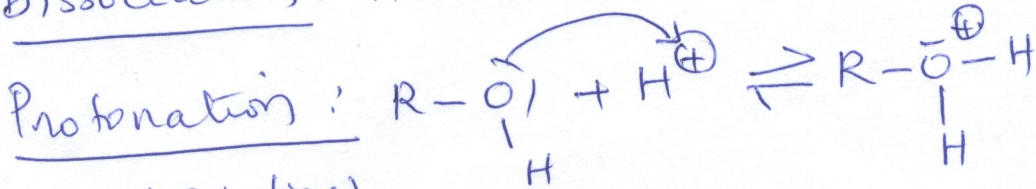
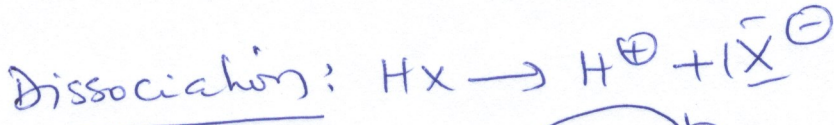
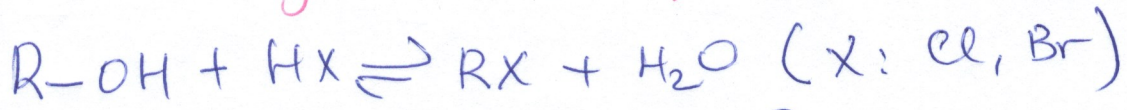
b). Réactions mettant en jeu la liaison C-O :

Dans ce type de ROA, la première étape est toujours la protonation de l'oxygène lié aux propriétés basiques des alcools :



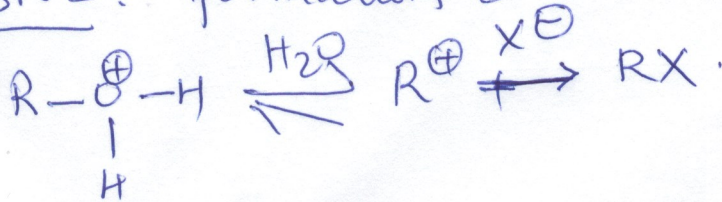
la rupture de la liaison C-O est liée au caractère nucléofuge de la molécule d'eau.

Action des hydracides (HX):

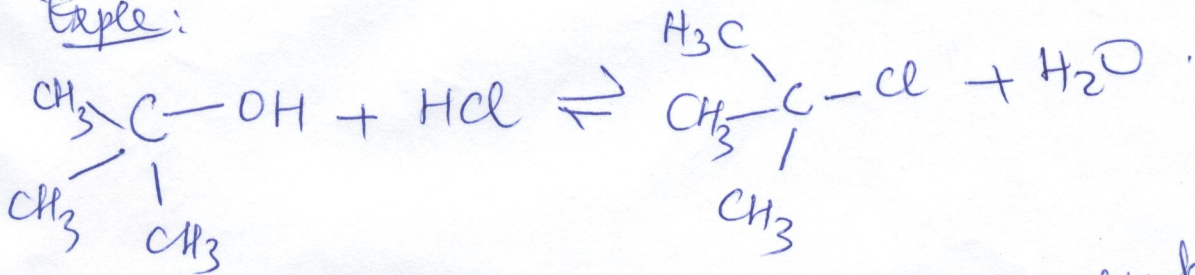


(milieu H_2O protique).

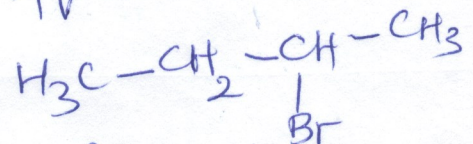
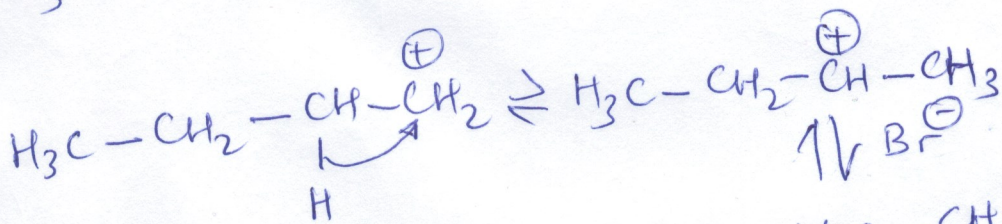
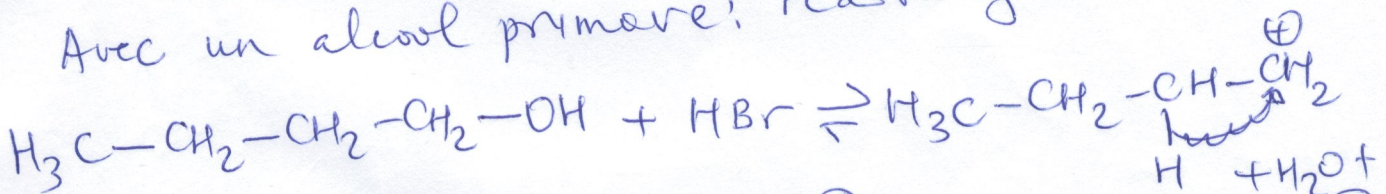
Halogénéation SN1: formation d'un carbocation:



Exemple:



Avec un alcool primaire: réarrangement:



Ces ROS sont peu utilisées au laboratoire ou dans l'industrie à cause de leurs faibles rendements.