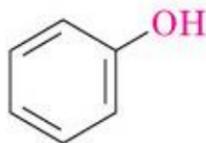
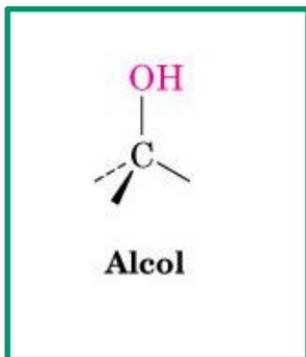
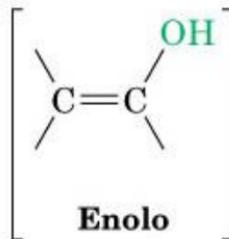


# Gli alcol

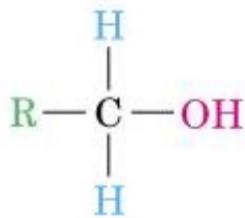


**Fenolo**

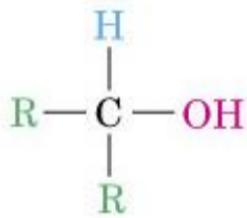


**Enolo**

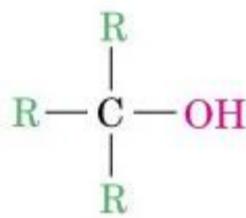
Gruppo -OH legato a carbonio  $sp^3$ ,  
Geometria tetraedrica



**Alcol primario (1°)**

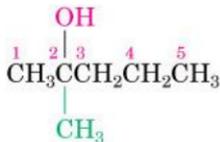


**Alcol secondario (2°)**



**Alcol terziario (3°)**

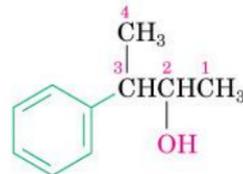
# Nomenclatura IUPAC



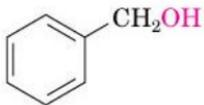
**2-Metil-2-pentanol**



**cis-1,4-Cicloesandiol**



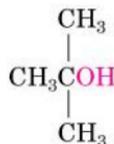
**3-Fenil-2-butanolo**



**Alcol benzilico  
(Fenil metanolo)**



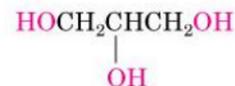
**Alcol alilico  
(2-Propen-1-olo)**



**Alcol tert-butilico  
(2-Metil-2-propanolo)**



**Glicole etilenico  
(1,2-Etandiol)**



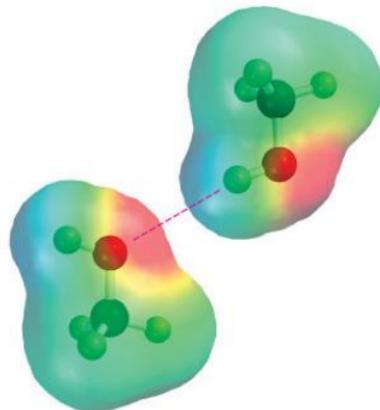
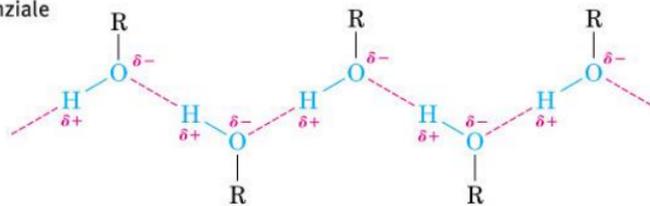
**Glicerolo  
(1,2,3-Propantriolo)**



**-OH su C vicinali** **glicoli**

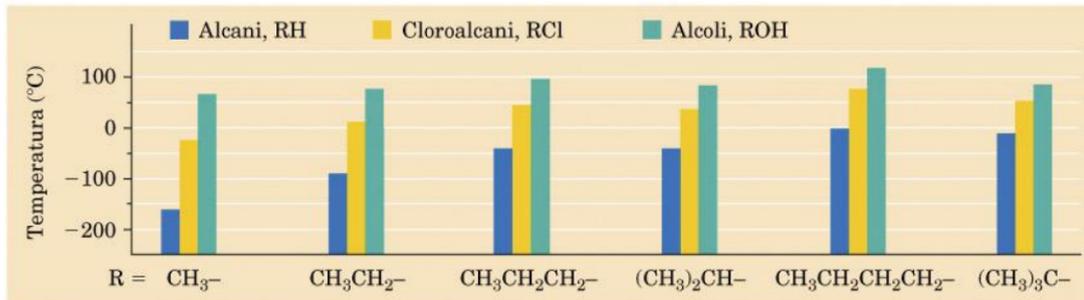
# Proprietà chimico fisiche: formazione di legami H e punto di ebollizione elevato

**FIGURA 17.2** Il legame a idrogeno negli alcoli e nei fenoli. Le molecole sono tenute unite da una debole attrazione che si instaura tra un idrogeno polarizzato positivamente di un gruppo OH e l'ossigeno polarizzato negativamente di un altro gruppo OH. La mappa di potenziale elettrostatico del metanolo mostra chiaramente l'idrogeno del legame O—H polarizzato positivamente (zona blu) e l'ossigeno polarizzato negativamente (zona rossa).

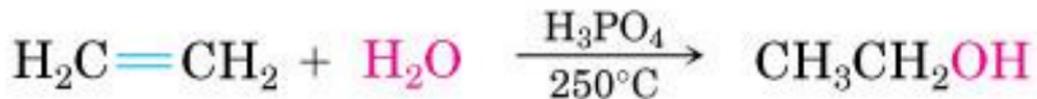


# Proprietà chimico fisiche: formazione di legami H e punto di ebollizione elevato

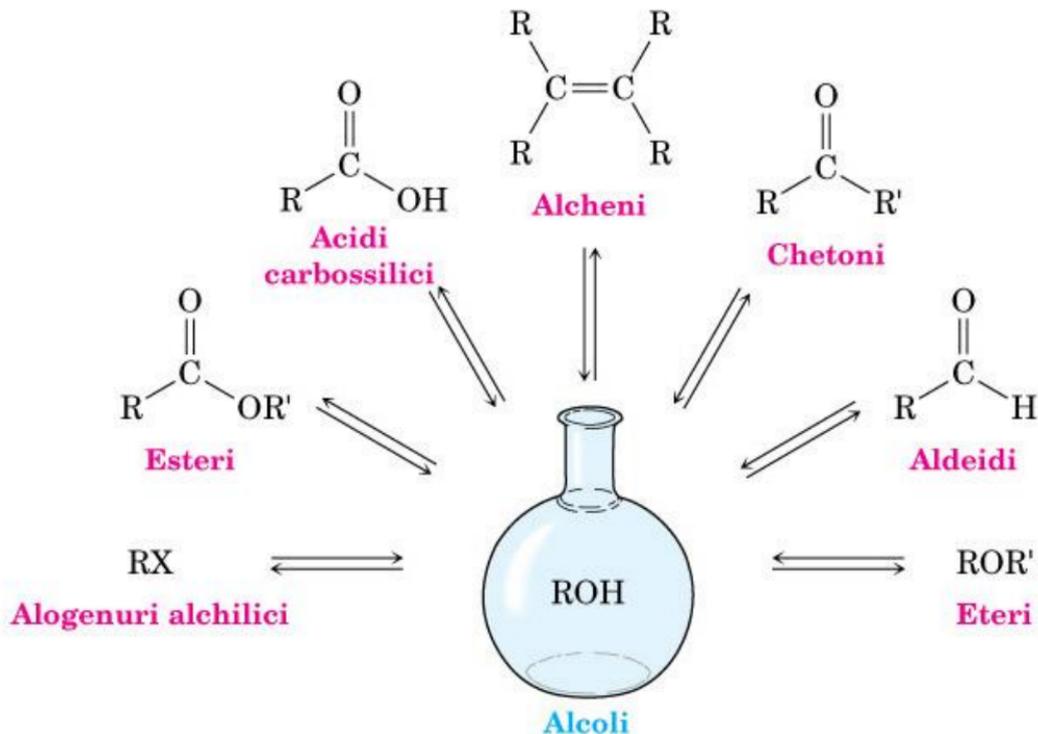
**FIGURA 17.1** Confronto dei punti di ebollizione di alcuni alcani, cloroalcani ed alcoli. Gli alcoli mostrano generalmente i punti di ebollizione più alti.



Come si possono sintetizzare gli alcoli?  
Idratazione di alcheni acido catalizzata  
(addizione elettrofila al C=C)



# Gli alcol come reattivi per la sintesi di diverse classi di composti chimici



# Gli alcol hanno diversi centri di reazione



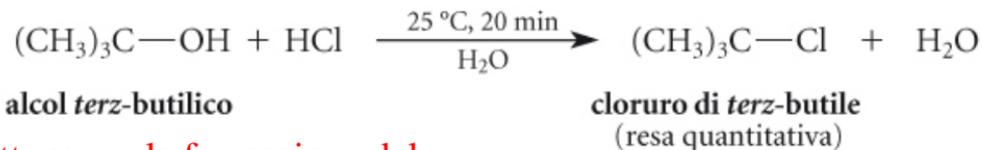
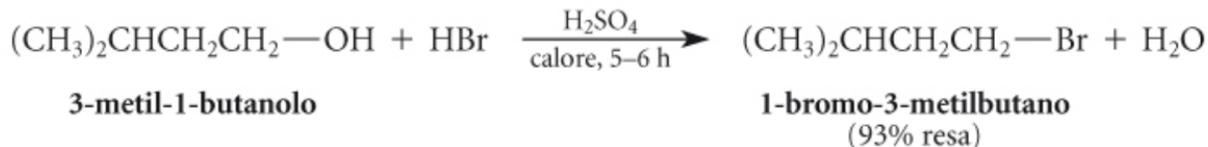
# Sostituzione nucleofila negli alcol

Sintesi di alogenuri alchilici da alcol primari

L'acqua come gruppo uscente

**Sn2**

richiede condizioni drastiche ed alta temperatura: di scarso interesse



**Sn1**

passa attraverso la formazione del carbocatione

# Sn1 negli alcoli terziari

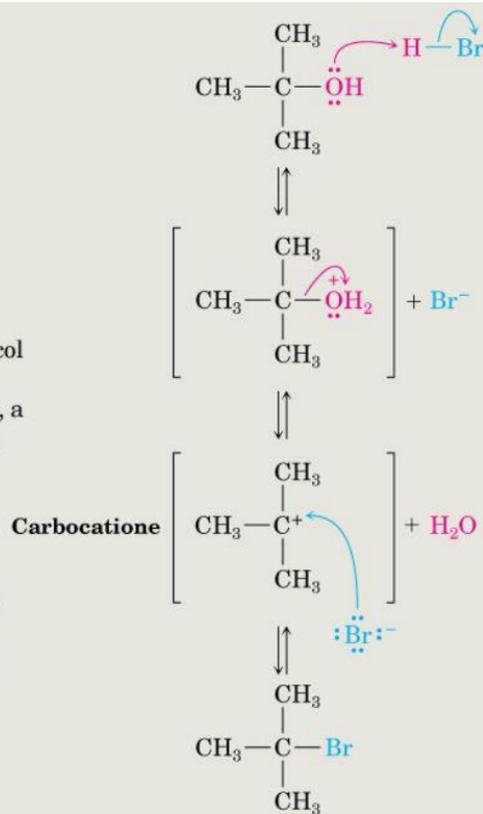
**FIGURA 11.14 MECCANISMO:**  
La reazione S<sub>N</sub>1 di un alcol terziario con HBr per dare un alogenuro alchilico. Il gruppo uscente è acqua neutra.

L'acqua esce e si forma il carbocatione

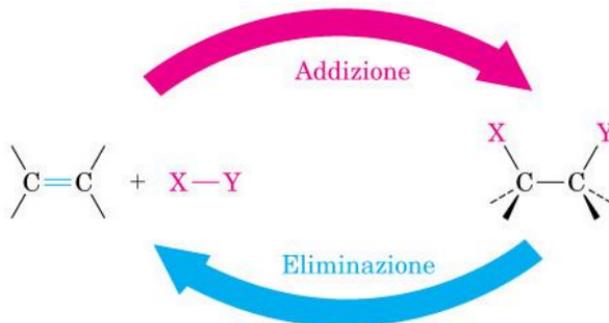
Il gruppo —OH viene dapprima protonato da HBr.

La dissociazione spontanea dell'alcol protonato avviene in uno stadio lento, cineticamente determinante, a dare un carbocatione intermedio e acqua.

Il carbocatione intermedio reagisce con lo ione bromuro in uno stadio veloce a dare il prodotto neutro di sostituzione.



# Eliminazione (disidratazione) negli alcol



# Eliminazione negli alcol: disidratazione acido catalizzata

## FIGURA 17.5 MECCANISMO:

Disidratazione acido-catalizzata di un alcol per formare un alchene. Il processo coinvolto è una reazione di tipo E1 e prevede l'intervento di un carbocatione intermedio.

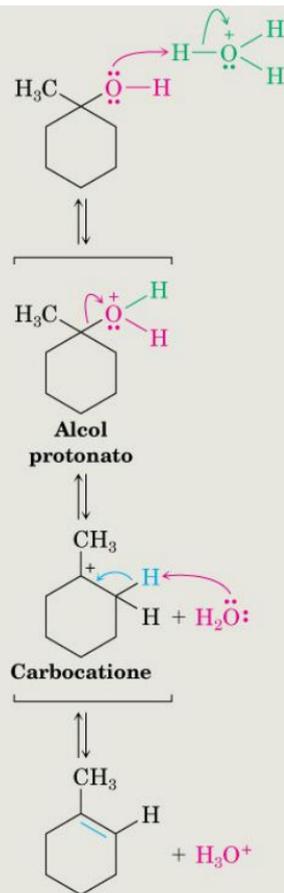
# E1

È l'inverso  
dell'idratazione  
acido catalizzata.  
Si forma un  
intermedio  
carbocationico.

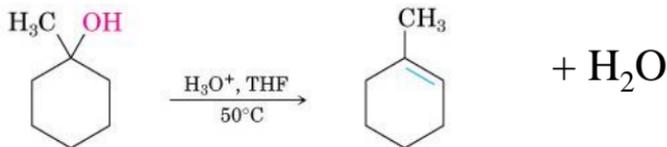
Due elettroni dell'atomo di ossigeno si legano all' $H^+$ , a dare un alcol protonato.

Il legame carbonio-ossigeno si rompe ed i due elettroni del legame rimangono sull'ossigeno, generando un carbocatione intermedio.

I due elettroni appartenenti ad un legame carbonio-idrogeno adiacente danno luogo al legame  $\pi$  dell'alchene, con eliminazione di un  $H^+$  (un protone).

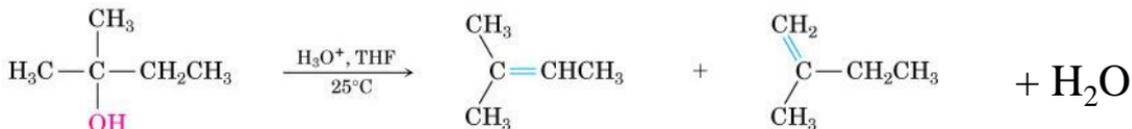


# Eliminazione negli alcol: disidratazione acido catalizzata



1-Metilcicloesano

1-Metilcicloesene (91%)



2-Metil-2-butanolo

2-Metil-2-butene  
(alchene trisostituito)

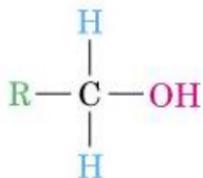
2-Metil-1-butene  
(alchene disostituito)

Prodotto principale

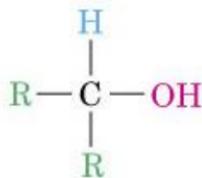
Prodotto secondario

Prevale la formazione  
dell'alchene più  
sostituito, più stabile

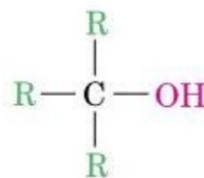
La velocità della disidratazione acido catalizzata dipende dalla stabilità del carbocatione



Alcol primario (1°)



Alcol secondario (2°)

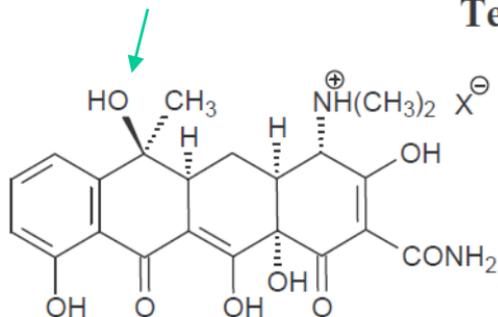


Alcol terziario (3°)

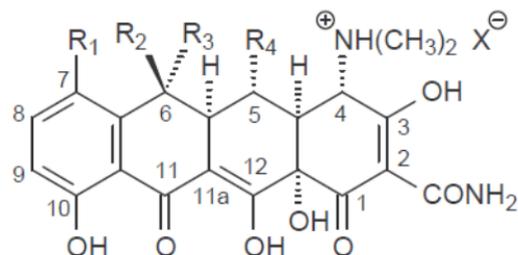


Poiché la reazione è catalizzata da acidi.....

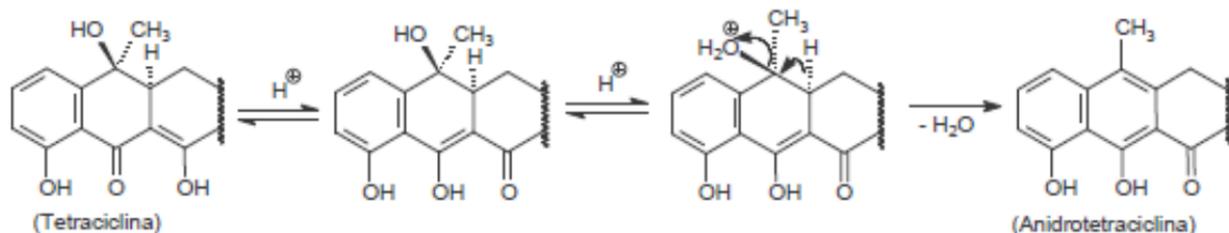
## Tetraciclina



Tetraciclina



Numerazione delle tetracicline



- Le anidrotetracicline hanno un colore più intenso delle analoghe tetracicline.
- L'anidrotetraciclina può anche epimerizzare per dare la 4-epi-anidro-tetraciclina, che è tossica.
- Preparazioni di tetracicline intensamente colorate sono sospette.

Il pH influisce sulla stabilità di farmaci che presentano gruppi alcolici terziari

# Reazioni di sostituzione nucleofila bimolecolare $S_N2$ negli alcoli

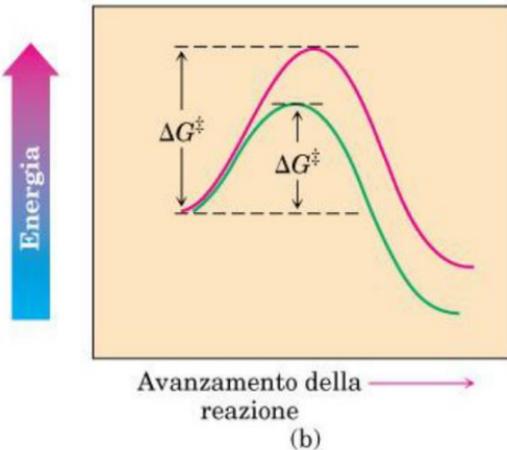
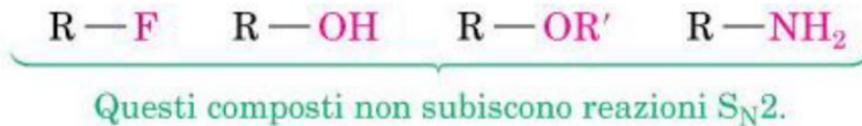
- **Queste reazioni richiedono condizioni drastiche ed alta temperatura: sono di scarso interesse sintetico**

**Nelle reazioni Sn2 la stabilità dello stato di transizione, e quindi la velocità, dipendono dalla natura di entrambi i nucleofili che partecipano alla formazione dello stato di transizione**



Reattività relativa	<span style="color: magenta;">OH<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, OR<sup>-</sup></span>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
	<<1	1	200	10'000	30'000

Se il gruppo uscente **Y:-** è una base molto forte non avviene la reazione

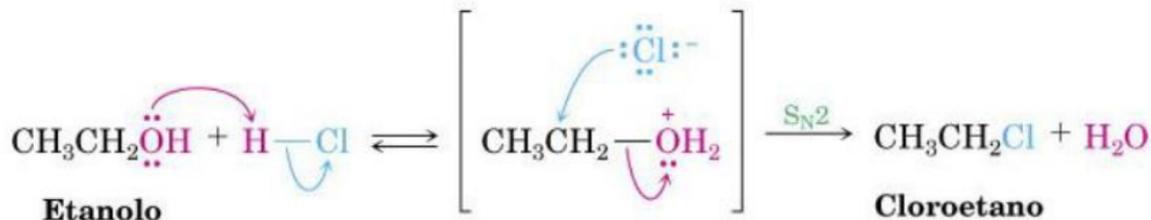


Il gruppo uscente sarebbe troppo instabile e lo stato di transizione corrisponderebbe ad un'energia troppo elevata (bassa velocità di reazione)

**Anche gli alcoli possono subire reazioni di tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$  ma  $\text{OH}^-$  è un cattivo gruppo uscente perché è una base forte. Per questo la reazione avviene in condizioni drastiche ed in presenza di acidi forti**

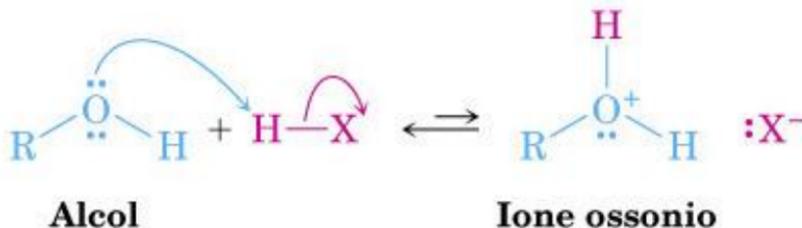
Negli alcoli primari la reazione di tipo  $S_N2$  avviene in presenza di acidi che protonando  $-OH$  lo trasformano in un buon gruppo uscente (acqua, base debole)

Alcol primario— $S_N2$



Alcuni concetti noti riguardanti le  
proprietà acido-basiche degli  
alcoli

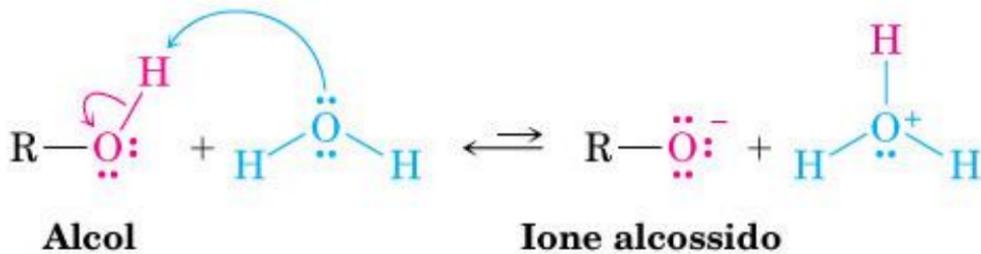
# Gli alcoli sono basi deboli



$$pK_a = -2 / -5$$

Acido coniugato  
molto forte: base  
molto debole

## Gli alcoli sono acidi deboli



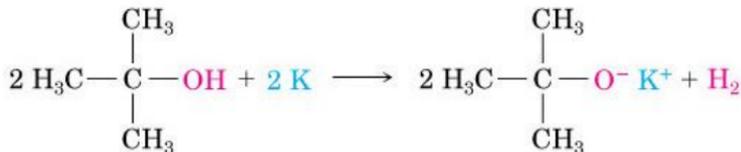
pKa ≈ 15 / 18

pKa = -1,74

Essendo acidi deboli, gli alcoli formano sali solo in presenza di condizioni molto drastiche:

## Formazione di alcossidi

Metalli alcalini  
(Na, K)



Alcol *tert*-butilico

Potassio *tert*-butossido

Idruro di sodio:  
H<sup>-</sup> base fortissima



Metanolo

Sodio metossido

Ione ammiduro (o ammoniuro) NH<sub>2</sub><sup>-</sup> è una base fortissima. È la base coniugata dell'ammoniaca



Etanolo

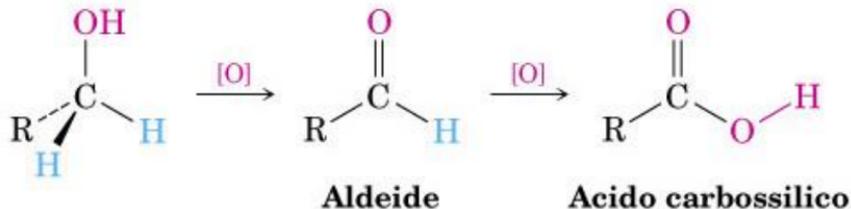
Sodio etossido

# Ossidazioni di alcol

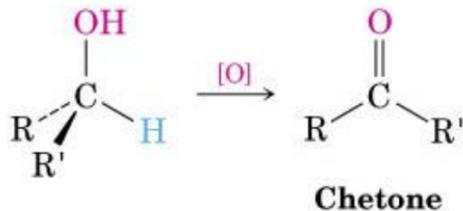


# Ossidazioni di alcol

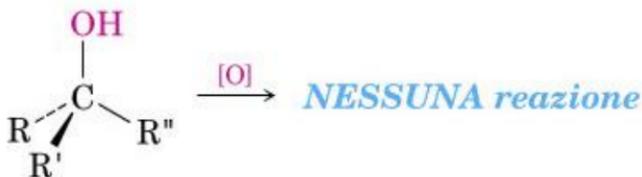
**Alcol primario**



**Alcol secondario**



**Alcol terziario**



## **Agenti ossidanti**

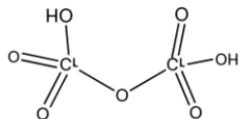
- Gli ossidanti più comuni che possiedono legami metallo-ossigeno contengono

**Cr<sup>6+</sup>** (sei legami Cr–O) o

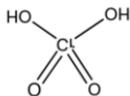
**Mn<sup>7+</sup>** (sette legami Mn–O)

## Agenti ossidanti: Cr<sup>6+</sup> (sei legami Cr-O)

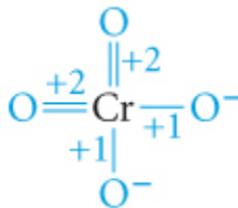
- I reattivi del Cr<sup>6+</sup> includono **CrO<sub>3</sub>** ossido di cromo
- Sodio o potassio dicromato (**Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** o **K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**) derivati dell'ossido di cromo CrO<sub>3</sub>



Dimero



Acido cromico

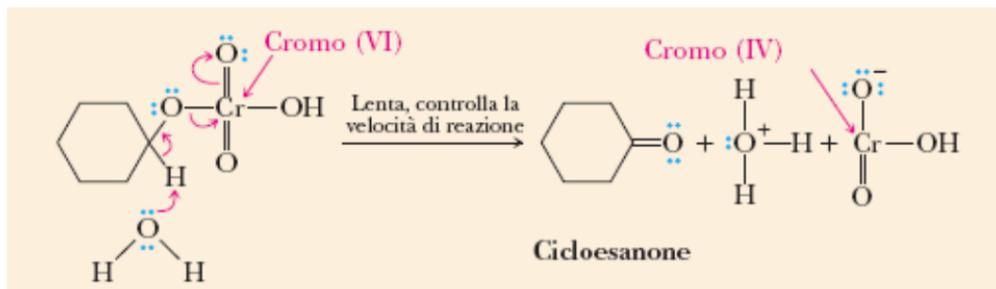
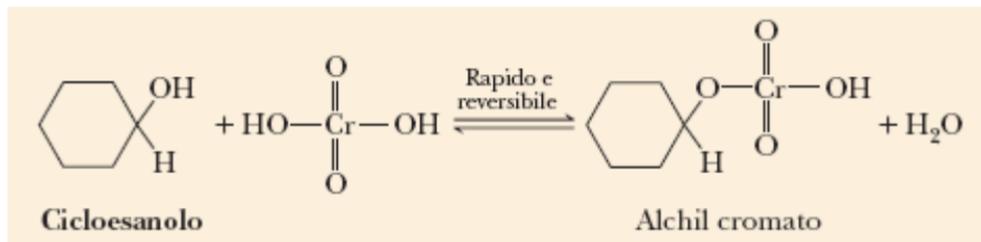


ione cromato

Somma = numero di ossidazione del Cr = +6

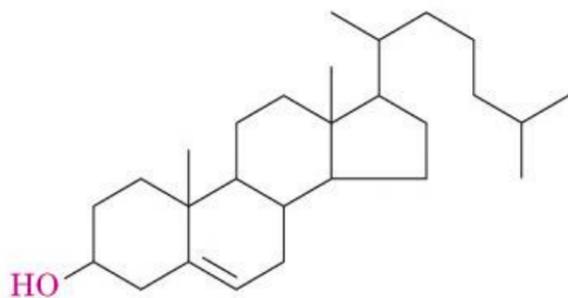
REAZIONE	FORMULA	NOME TRADIZIONALE	NOME IUPAC
$\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ an.cromica	$2\text{H}_2\text{CrO}_4$	Acido cromico	acido tetrossocromico
$2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Acido bicromico	acido eptossocromico
$^{+7}$ $\text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$^{+7}$ $2\text{HMnO}_4$	Acido permanganico	acido tetrossomanganico

# Ossidazioni di alcol secondari a chetoni

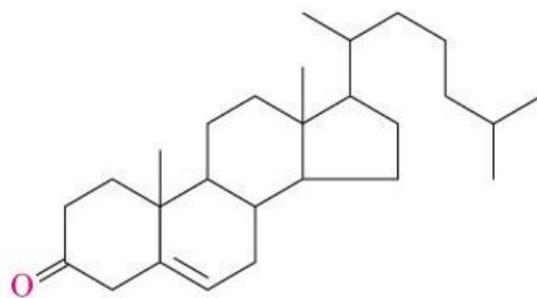
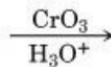


Ossido di cromo IV

# Ossidazioni di alcoli secondari a chetoni

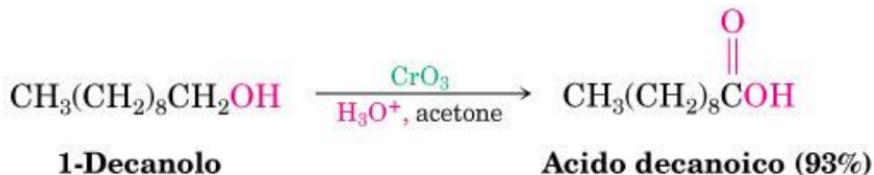


Colesterolo



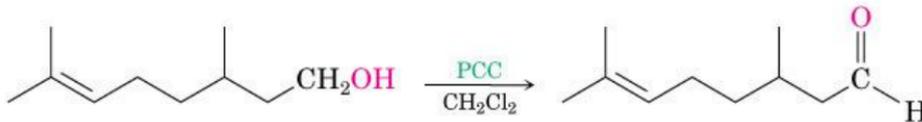
5-Colesten-3-one

# Ossidazioni di alcol primari ad acidi carbossilici



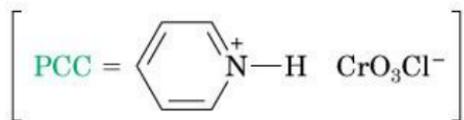
Le aldeidi sono così sensibili agli agenti ossidanti che reagiscono velocemente portando alla **formazione dell'acido carbossilico**

# Ossidazioni selettive di alcoli primari ad aldeidi

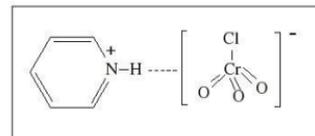
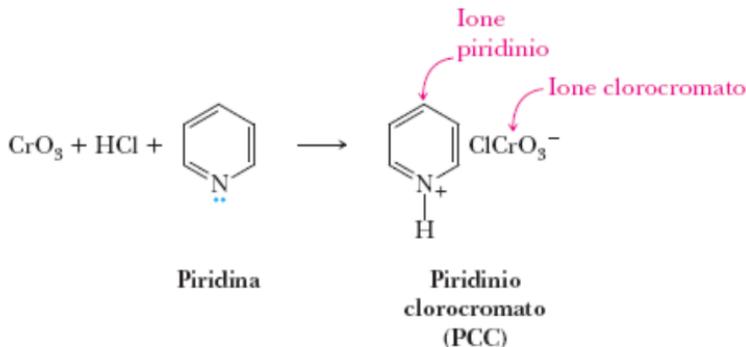


Citronellolo (dall'olio di rose)

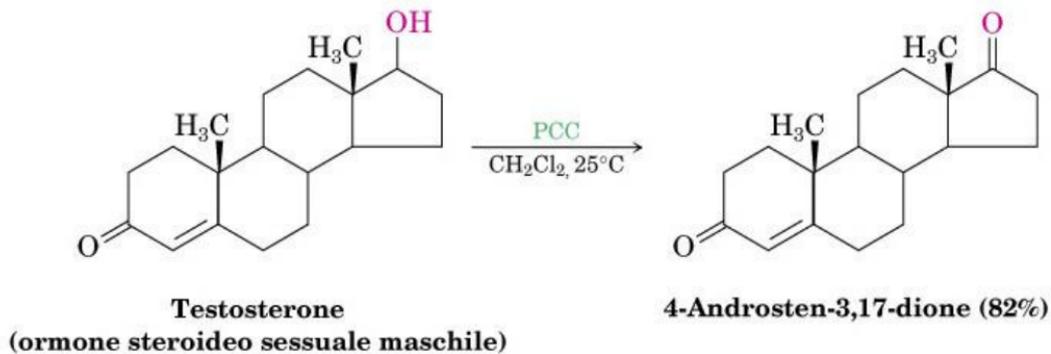
Citronellale (82%)



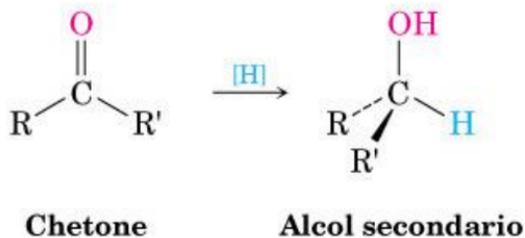
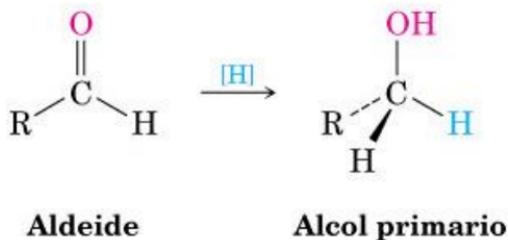
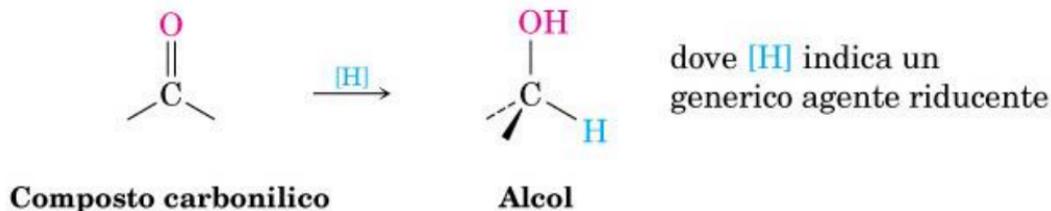
**Piridinio clorocromato (PCC)** è un ossidante del Cr<sup>6+</sup> più blando e selettivo, che viene usato in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, senza acqua.



# Ossidazioni di alcol secondari a chetoni mediante PCC

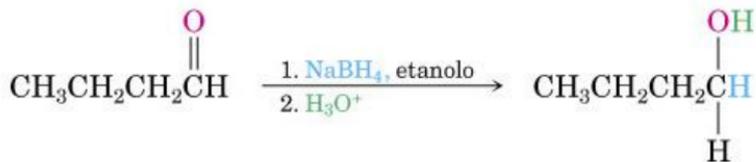


**Gli alcoli possono essere sintetizzati mediante riduzione di gruppi carbonilici: *le reazioni verranno trattate in dettaglio nel capitolo «aldeidi e chetoni»***



**Gli alcoli possono essere sintetizzati mediante riduzione di gruppi carbonilici  
(le reazioni verranno studiate nel capitolo «aldeidi e chetoni»)**

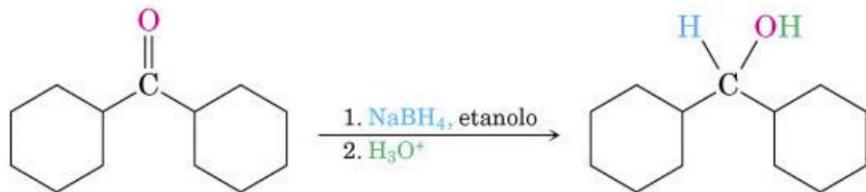
**Riduzione di una aldeide**



**Butanale**

**1-Butanolo (85%)  
(alcol 1°)**

**Riduzione di un chetone**



**Dicicloesilchetone**

**Dicicloesilmetanolo (88%)  
(alcol 2°)**