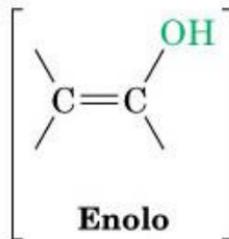
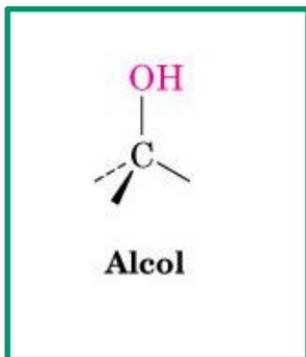
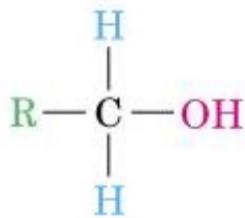


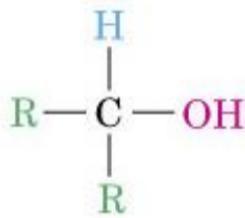
Gli alcol



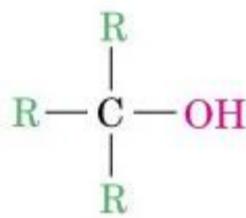
Gruppo -OH legato a carbonio sp^3 ,
Geometria tetraedrica



Alcol primario (1°)

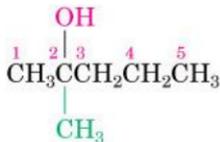


Alcol secondario (2°)



Alcol terziario (3°)

Nomenclatura IUPAC



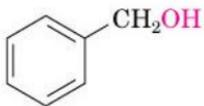
2-Metil-2-pentanol



cis-1,4-Cicloesandiol



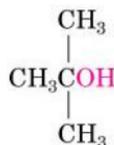
3-Fenil-2-butanolo



**Alcol benzilico
(Fenil metanolo)**



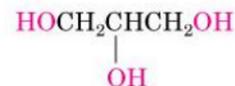
**Alcol allilico
(2-Propen-1-olo)**



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



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



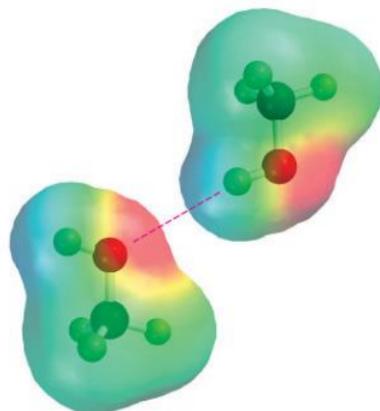
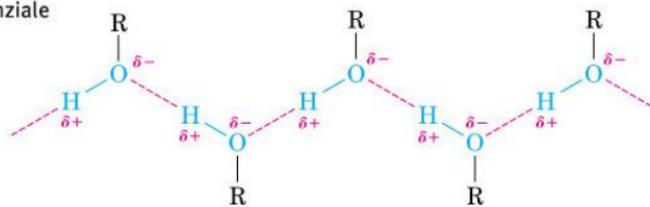
**Glicerolo
(1,2,3-Propantriolo)**



-OH su C vicinali **glicoli**

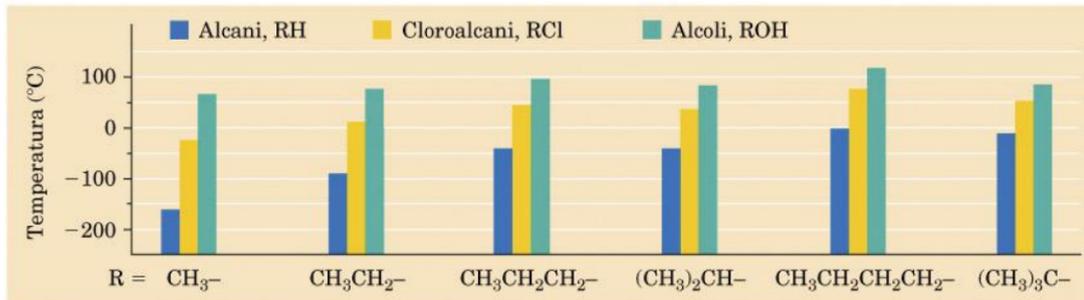
Proprietà chimico fisiche: formazione di legami H e punto di ebollizione elevato

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).

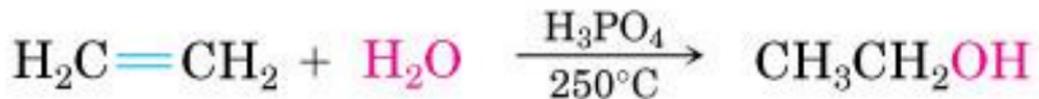


Proprietà chimico fisiche: formazione di legami H e punto di ebollizione elevato

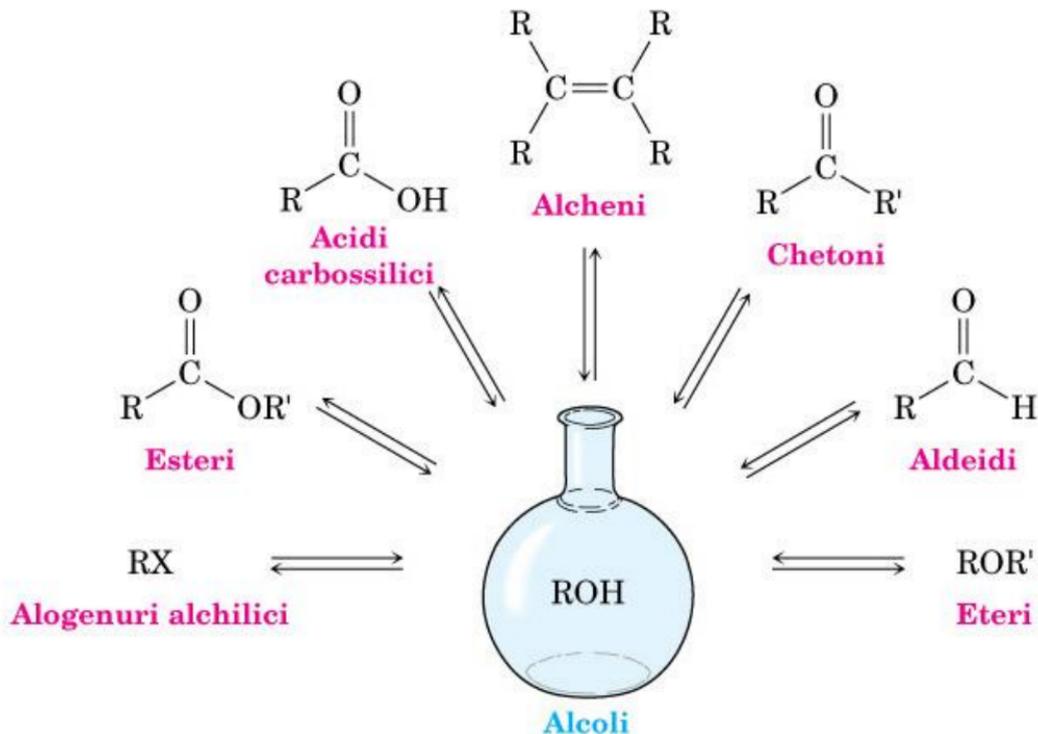
FIGURA 17.1 Confronto dei punti di ebollizione di alcuni alcani, cloroalcani ed alcoli. Gli alcoli mostrano generalmente i punti di ebollizione più alti.



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

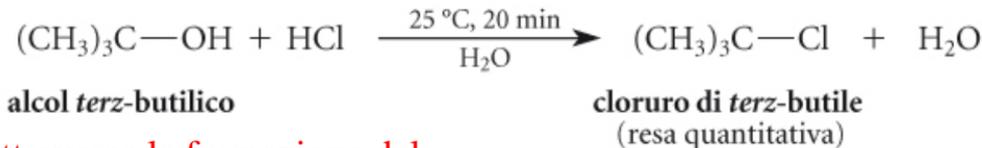
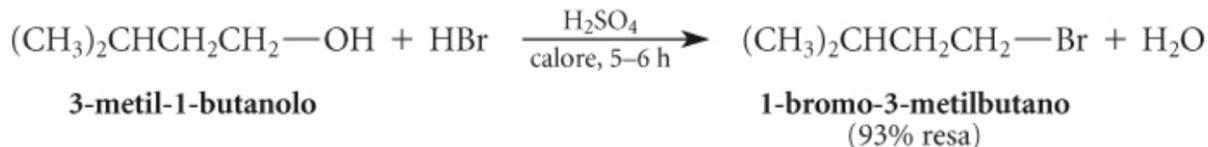
Sintesi di alogenuri alchilici da alcol primari

L'acqua come gruppo uscente

Non è in
programma
Vedi lezione
8bis

Sn2

richiede condizioni drastiche ed alta
temperatura: di scarso interesse



Sn1

passa attraverso la formazione del
carbocatione

Sn1 negli alcoli terziari

Vedi lezione
8bis

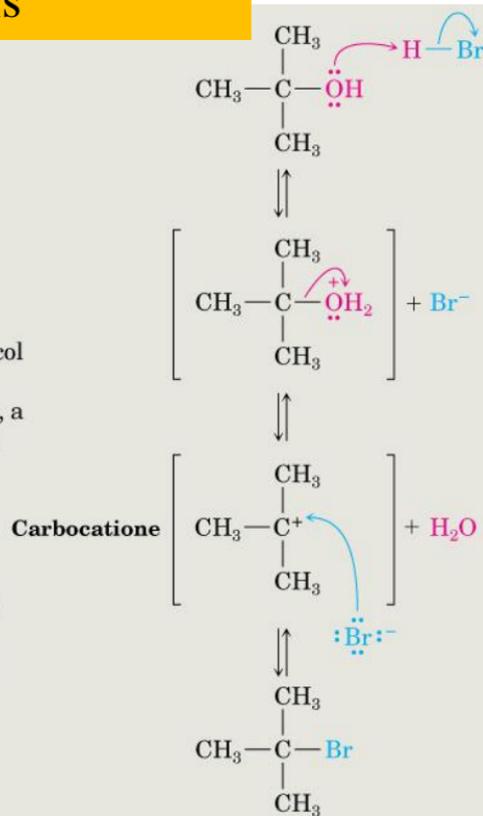
FIGURA 11.14 MECCANISMO:
La reazione S_N1 di un alcol terziario con HBr per dare un alogenuro alchilico. Il gruppo uscente è acqua neutra.

L'acqua esce e
si forma il
carbocatione

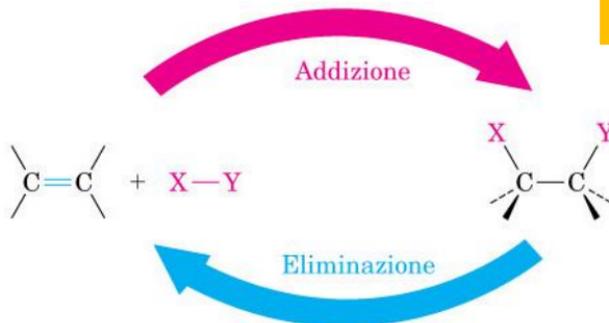
Il gruppo —OH viene dapprima protonato da HBr.

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



Vedi lezione
8bis

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

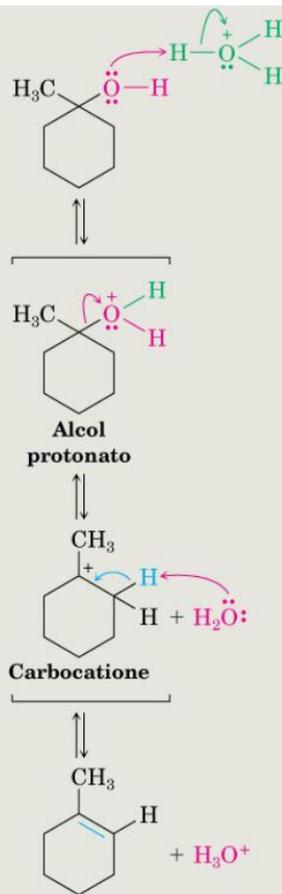
È l'inverso
dell'idratazione
acido catalizzata.
Si forma un
intermedio
carbocationico.

Vedi lezione 8bis

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 π dell'alchene, con eliminazione di un H^+ (un protone).



Eliminazione negli alcol: disidratazione acido catalizzata

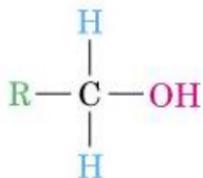


Vedi lezione
8bis

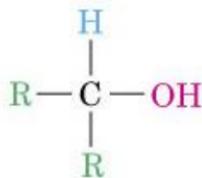


Prevale la formazione
dell'alchene più
sostituito, più stabile

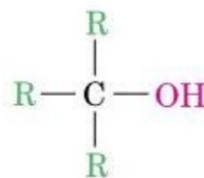
La velocità della disidratazione acido catalizzata dipende dalla stabilità del carbocatione



Alcol primario (1°)



Alcol secondario (2°)



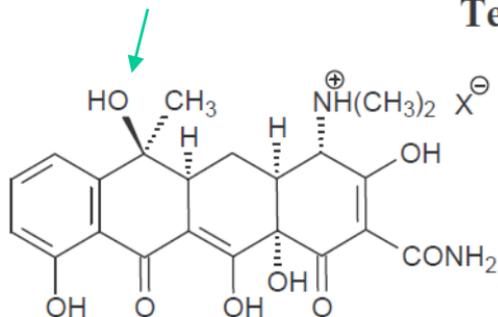
Alcol terziario (3°)



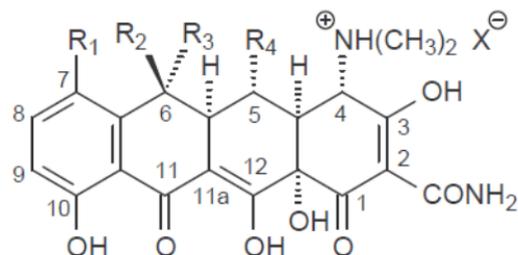
Poiché la reazione è catalizzata da acidi.....

Vedi lezione
8bis

Tetraciclina

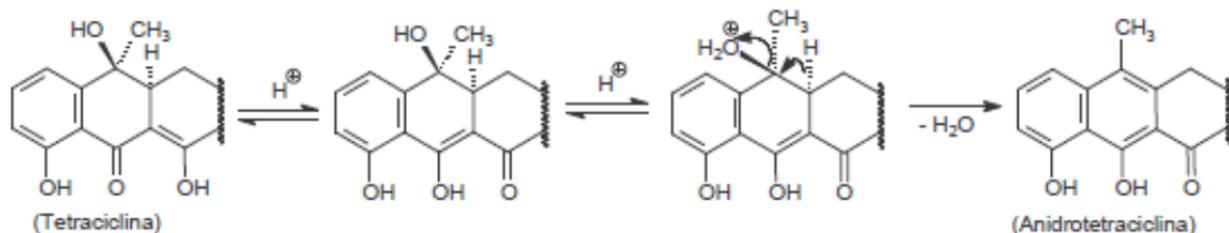


Tetraciclina



Numerazione delle tetracicline

Vedi lezione 8bis

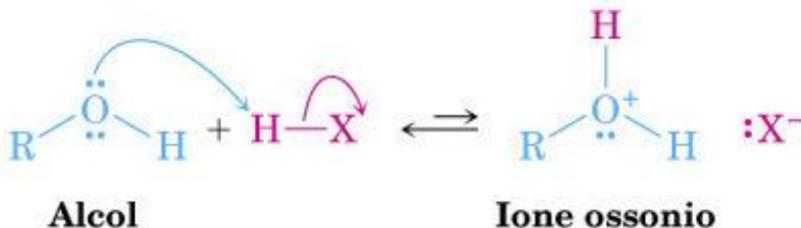


- Le anidrotetracicline hanno un colore più intenso delle analoghe tetracicline.
- L'anidrotetraciclina può anche epimerizzare per dare la 4-epi-anidro-tetraciclina, che è tossica.
- Preparazioni di tetracicline intensamente colorate sono sospette.

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

Alcuni concetti noti riguardanti le
proprietà acido-basiche degli
alcoli

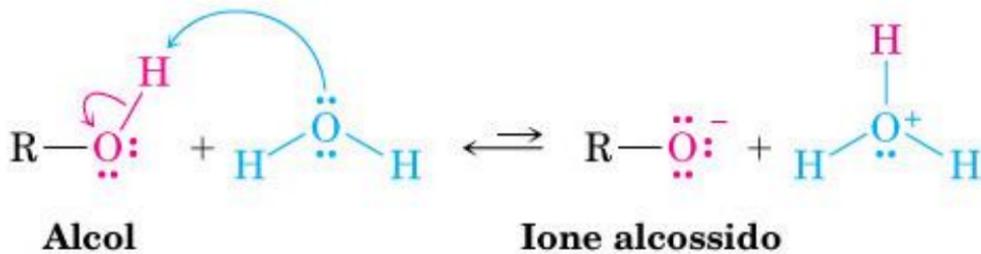
Gli alcoli sono basi deboli



$$\text{pK}_a = -2 / -5$$

Acido coniugato
molto forte: base
molto debole

Gli alcoli sono acidi deboli



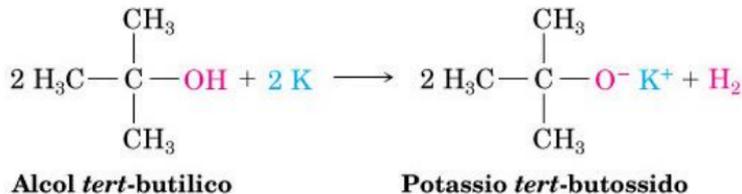
$\text{pK}_a \approx 15 / 18$

$\text{pK}_a = -1,74$

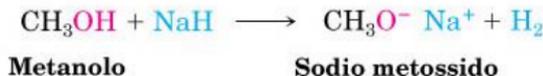
Essendo acidi deboli, gli alcoli formano sali solo in presenza di condizioni molto drastiche:

Formazione di alcossidi

Metalli alcalini
(Na, K)



Idruro di sodio:
H⁻ base fortissima



Ione ammiduro (o ammoniuro) NH₂⁻ è una base fortissima. È la base coniugata dell'ammoniaca

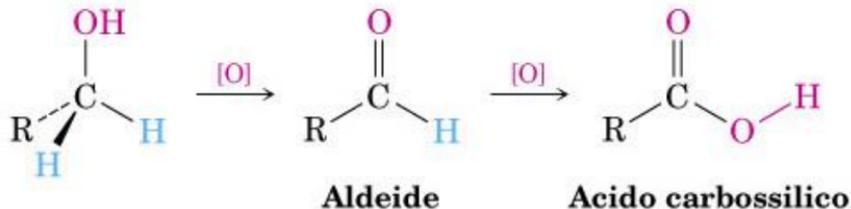


Ossidazioni di alcol

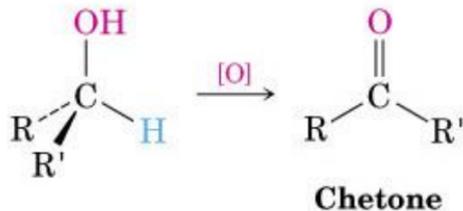


Ossidazioni di alcol

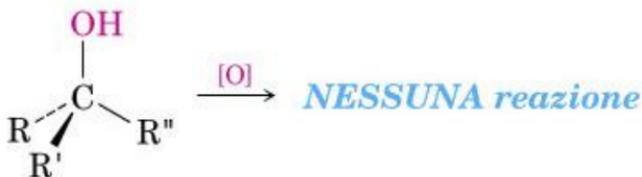
Alcol primario



Alcol secondario



Alcol terziario



Agenti ossidanti

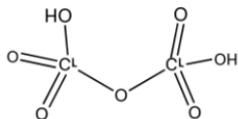
- Gli ossidanti più comuni che possiedono legami metallo-ossigeno contengono

Cr⁶⁺ (sei legami Cr–O) o

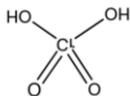
Mn⁷⁺ (sette legami Mn–O)

Agenti ossidanti: Cr⁶⁺ (sei legami Cr-O)

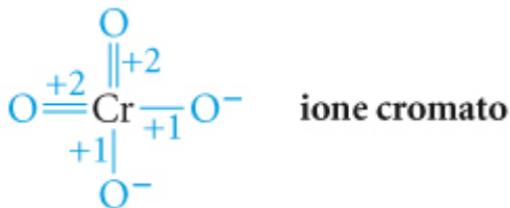
- I reattivi del Cr⁶⁺ includono CrO₃ ossido di cromo
- Sodio o potassio dicromato (Na₂Cr₂O₇ o K₂Cr₂O₇) derivati dell'ossido di cromo CrO₃



Dimero



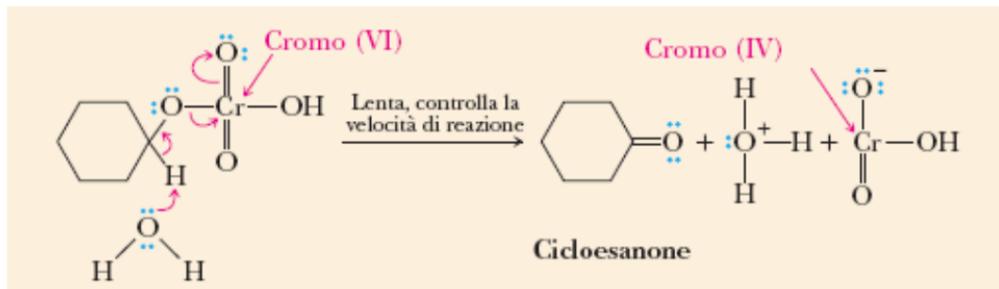
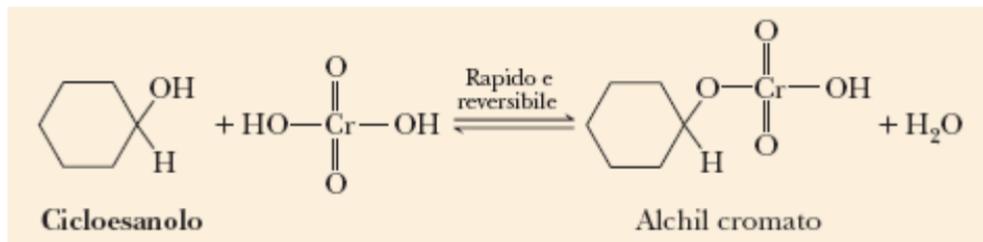
Acido cromico



Somma = numero di ossidazione del Cr = +6

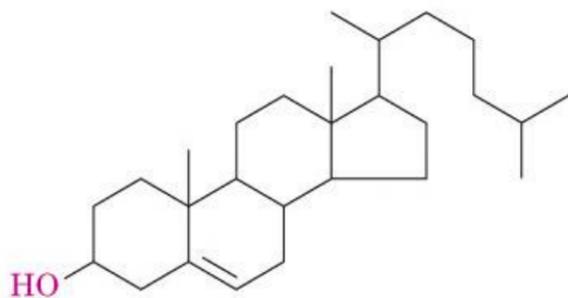
REAZIONE	FORMULA	NOME TRADIZIONALE	NOME IUPAC
$\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ an.cromica	$2\text{H}_2\text{CrO}_4$	Acido cromico	acido tetrossocromico
$2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Acido bicromico	acido eptossocromico
$^{+7}$ $\text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$^{+7}$ 2HMnO_4	Acido permanganico	acido tetrossomanganico

Ossidazioni di alcol secondari a chetoni

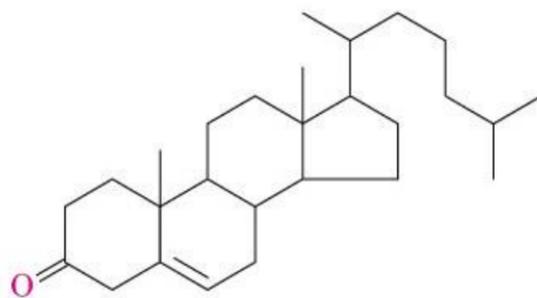
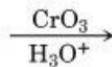


Ossido di cromo IV

Ossidazioni di alcoli secondari a chetoni



Colesterolo

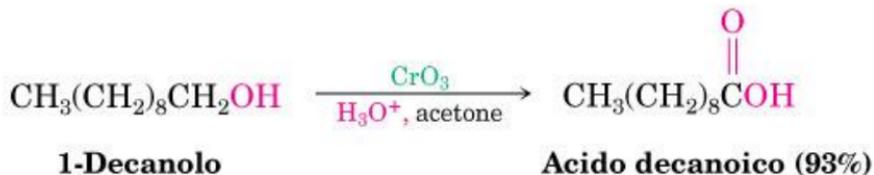


5-Colesten-3-one

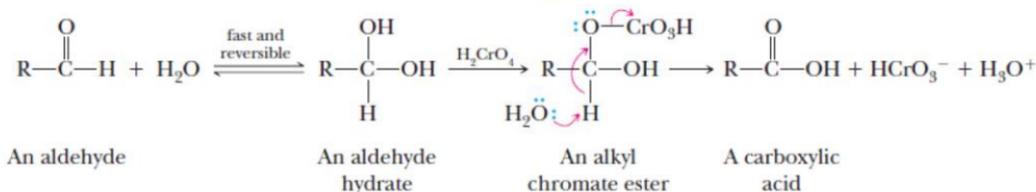
Ossidazioni di alcol primari ad acidi carbossilici:

Si forma prima l'aldeide e quindi

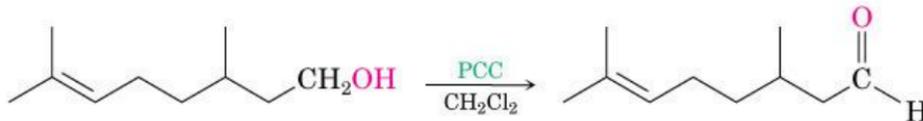
l'aldeide viene ossidata ad acido carbossilico



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

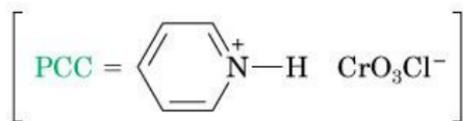


Ossidazioni selettive di alcoli primari ad aldeidi

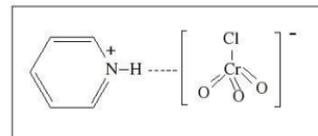
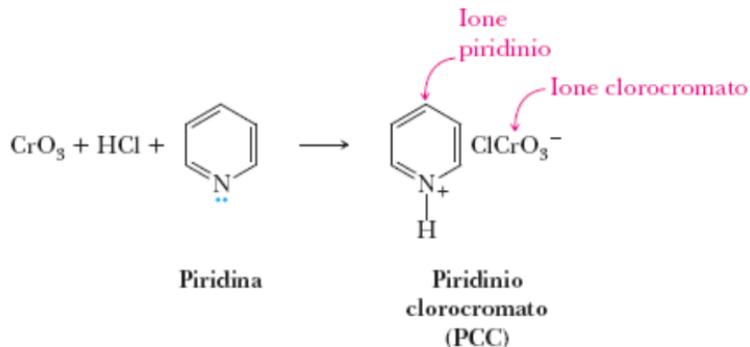


Citronellolo (dall'olio di rose)

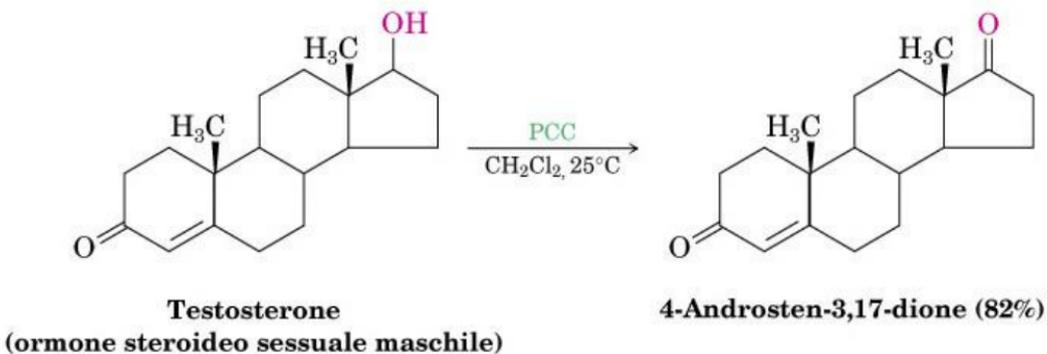
Citronellale (82%)



Piridinio clorocromato (PCC) è un ossidante del Cr6+ più blando e selettivo, che viene usato in CH₂Cl₂, senza acqua.



Anche gli alcol secondari possono essere ossidati 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»*

