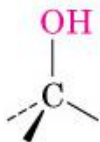
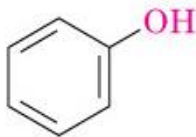


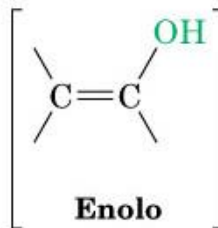
Gli alcol



Alcol

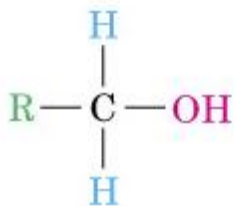


Fenolo

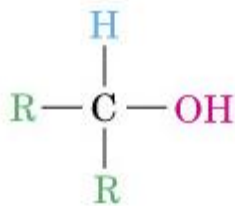


Enolo

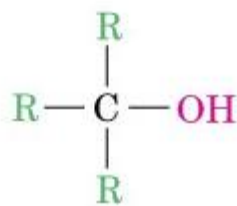
Gruppo -OH legato a carbonio sp^3 ,
Geometria tetraedrica



Alcol primario (1°)

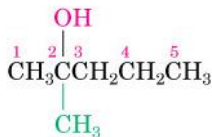


Alcol secondario (2°)



Alcol terziario (3°)

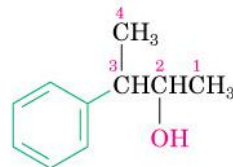
Nomenclatura IUPAC



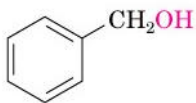
2-Metil-2-pentanol



cis-1,4-Cicloesandiol



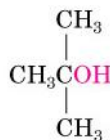
3-Fenil-2-butanolo



**Alcol benzilico
(Fenil metanolo)**



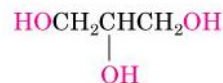
**Alcol allilico
(2-Propen-1-olo)**



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



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



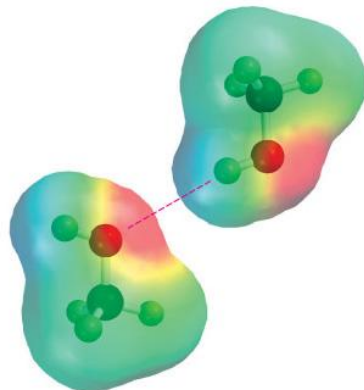
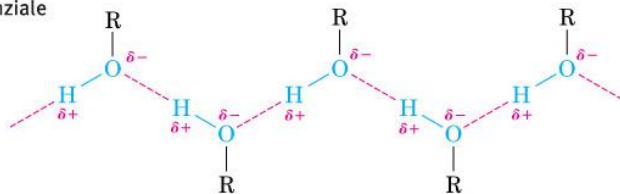
**Glicerolo
(1,2,3-Propantriolo)**



-OH su C vicinali glicoli

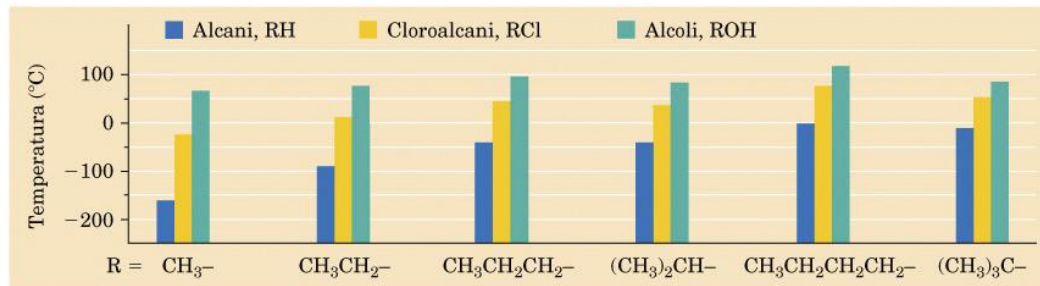
Proprietà chimico fisiche: formazione di legami H e punto di ebollizione elevato

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).

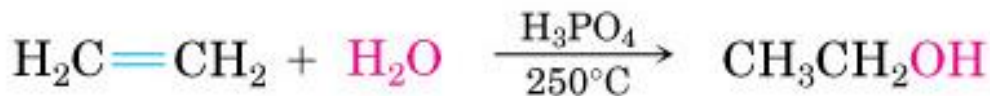


Proprietà chimico fisiche: formazione di legami H e punto di ebollizione elevato

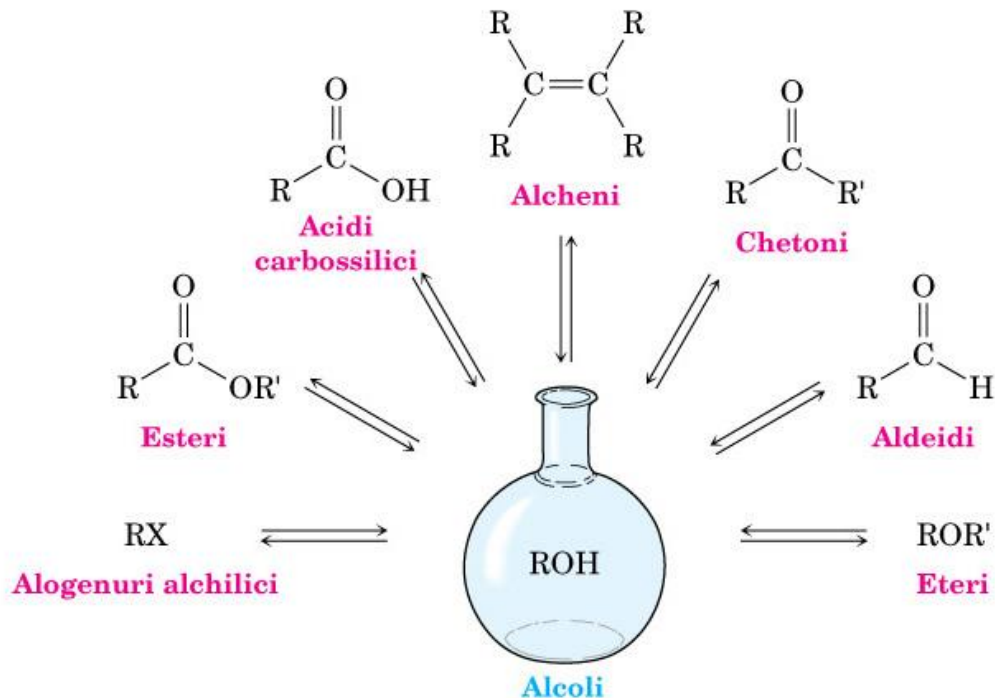
FIGURA 17.1 Confronto dei punti di ebollizione di alcuni alcani, cloroalcani ed alcoli. Gli alcoli mostrano generalmente i punti di ebollizione più alti.



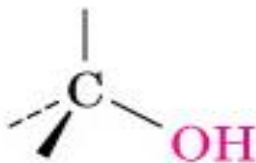
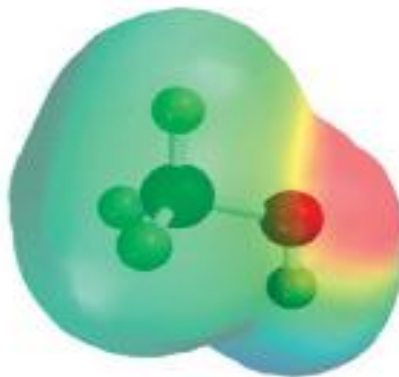
Come si possono sintetizzare gli alcoli?
Idratazione di alcheni acido catalizzata
(addizione elettrofila al C=C)



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



Gli alcoli hanno diversi centri di reazione



Alcol

Sn1 e E1 negli alcoli terziari:
reazioni che prevedono la
formazione di carbocationi

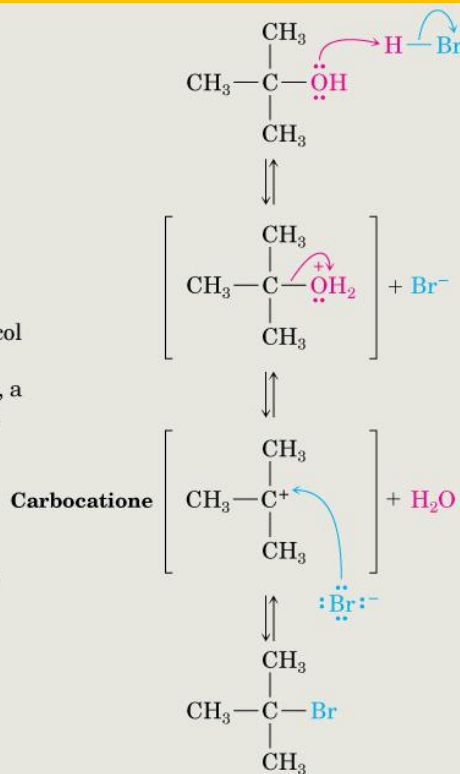
S_N1 negli alcoli terziari: sostituzione nucleofila alifatica monomolecolare. E' necessario un acido per protonare il gruppo alcolico

L'acqua esce e si forma il carbocatione

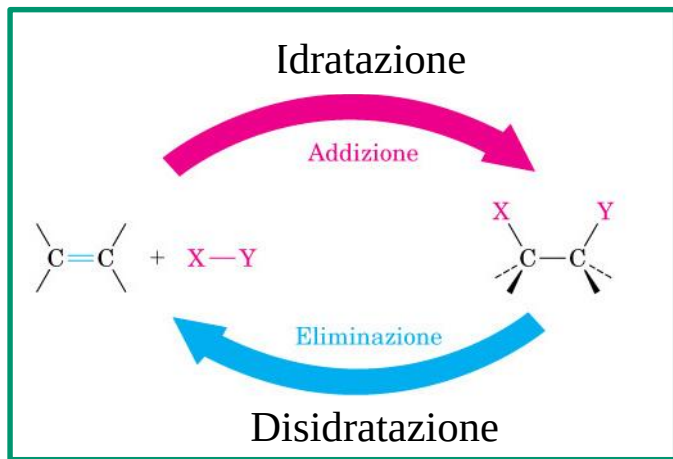
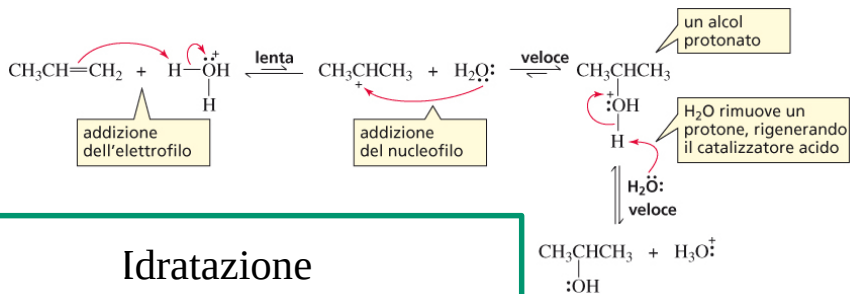
Il gruppo —OH viene dapprima protonato da HBr .

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

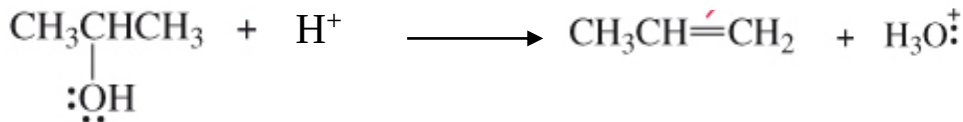
Il carbocatione intermedio reagisce con lo ione bromuro in uno stadio veloce a dare il prodotto neutro di sostituzione.



Eliminazione E1 (disidratazione) negli alcol terziari e secondari: si forma un intermedio carbocationico



L'eliminazione (disidratazione) acido catalizzata è la reazione inversa rispetto all'idratazione acido catalizzata degli alcheni



E1 negli alcoli terziari: disidratazione acido catalizzata

L'acqua esce e
si forma il
carbocatione

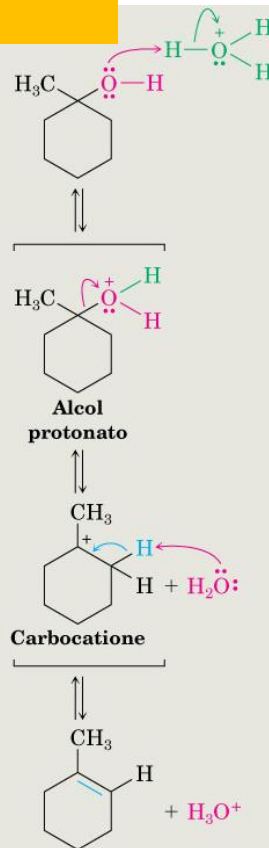
E1

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

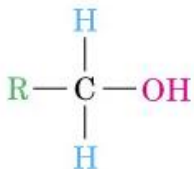
Due elettroni dell'atomo di ossigeno si legano all' H^+ , a dare un alcol protonato.

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

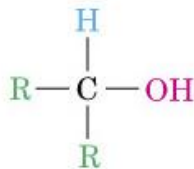
I due elettroni appartenenti ad un legame carbonio-idrogeno adiacente danno luogo al legame π dell'alchene, con eliminazione di un H^+ (un protone).



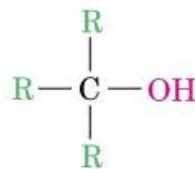
La velocità della disidratazione acido catalizzata dipende dalla stabilità del carbocatione



Alcol primario (1°)



Alcol secondario (2°)



Alcol terziario (3°)



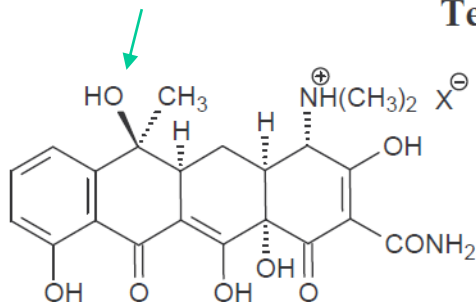
Eliminazione negli alcol: disidratazione acido catalizzata. Possibilità di prodotti multipli



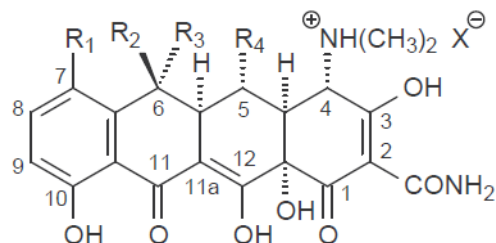
+ H₂O

Prevale la formazione
dell'alchene più
sostituito, più stabile

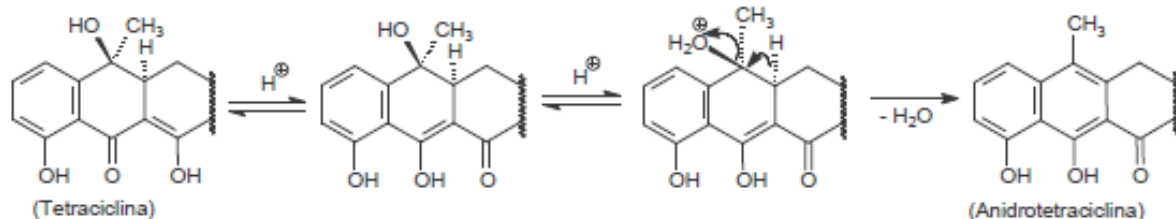
Tetraciclina



Tetraciclina



Numerazione delle tetraciclina

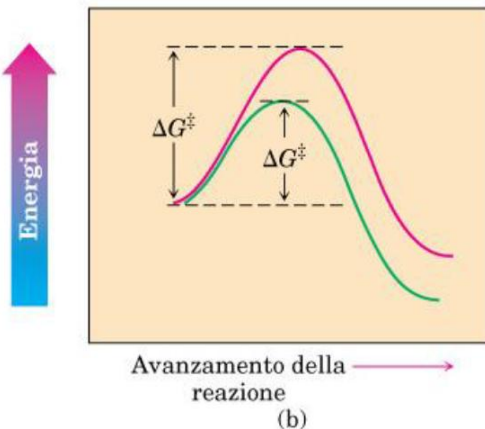
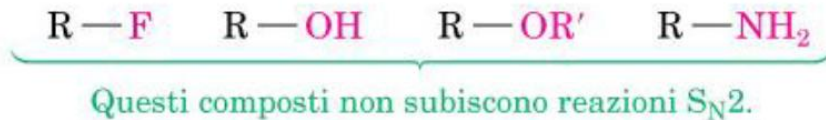


- Le anidrotetraciclina hanno un colore più intenso delle analoghe tetraciclina.
- L'anidrotetraciclina può anche epimerizzare per dare la 4-epi-anidro-tetraciclina, che è tossica.
- Preparazioni di tetraciclina intensamente colorate sono sospette.

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**
- **NON SONO IN PROGRAMMA**

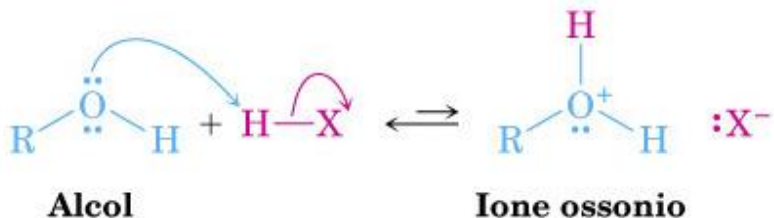


Il gruppo uscente sarebbe troppo instabile e lo stato di transizione corrisponderebbe ad un'energia troppo elevata (bassa velocità di reazione)

Anche gli alcoli possono subire reazioni di tipo $\text{S}_{\text{N}}2$ ma 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

Alcuni concetti noti riguardanti le proprietà acido-basiche degli alcoli

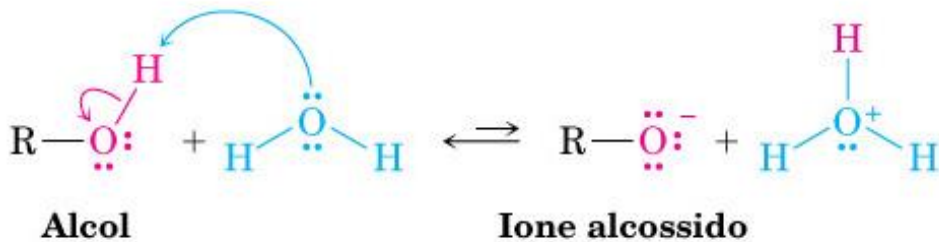
Gli alcoli sono basi deboli



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

Acido coniugato
molto forte: base
molto debole

Gli alcoli sono acidi deboli



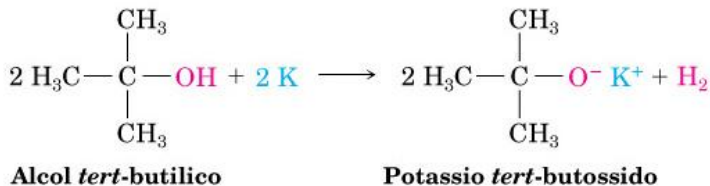
$\text{pK}_a \approx 15 / 18$

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

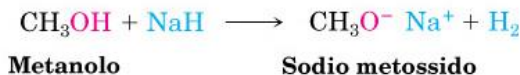
Essendo acidi deboli, gli alcoli formano sali solo in condizioni molto drastiche:

Formazione di alcossidi

Metalli alcalini
(Na, K)



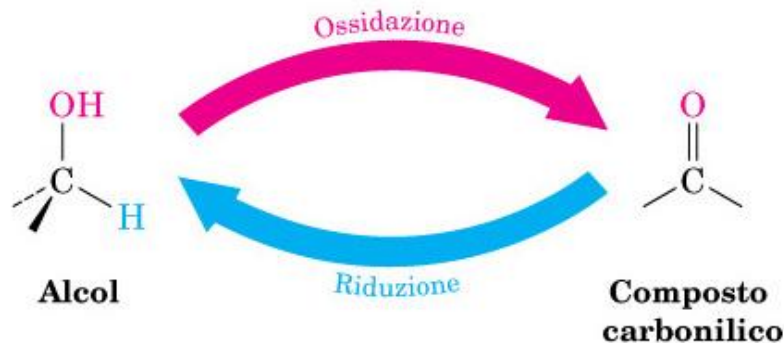
Idruro di sodio:
H⁻ base fortissima



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

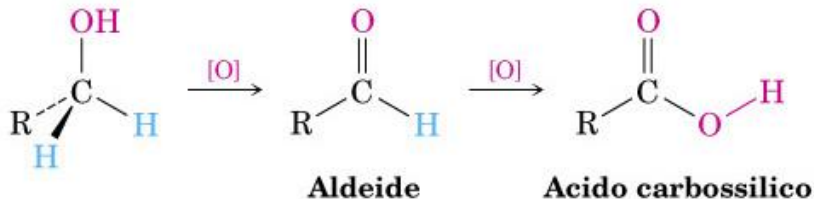


Ossidazioni di alcol

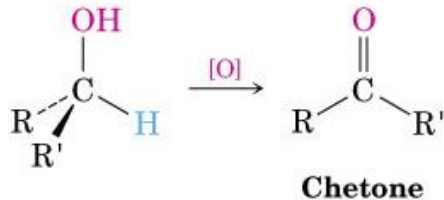


Ossidazioni di alcol

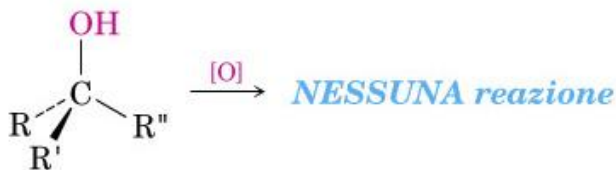
Alcol primario



Alcol secondario



Alcol terziario

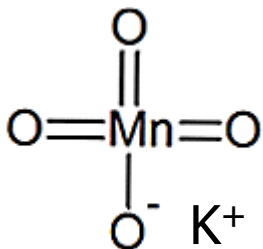


Agenti ossidanti

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

Cr^{6+} (sei legami $\text{Cr}-\text{O}$) o

Mn^{7+} (sette legami $\text{Mn}-\text{O}$)



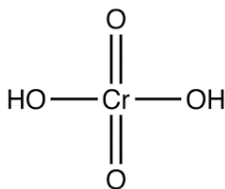
REAZIONE	FORMULA	NOME TRADIZIONALE	NOME IUPAC
$\overset{+7}{\text{Mn}_2\text{O}_7} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\overset{+7}{2\text{HMnO}_4}$	Acido permanganico	acido tetroossomanganico

Permanganato di potassio

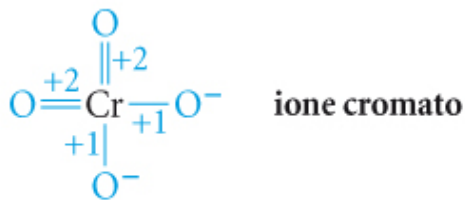
Agenti ossidanti: Cr^{6+} (sei legami Cr–O)

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

- Sodio o potassio dicromato ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) derivati dell'ossido di cromo CrO_3



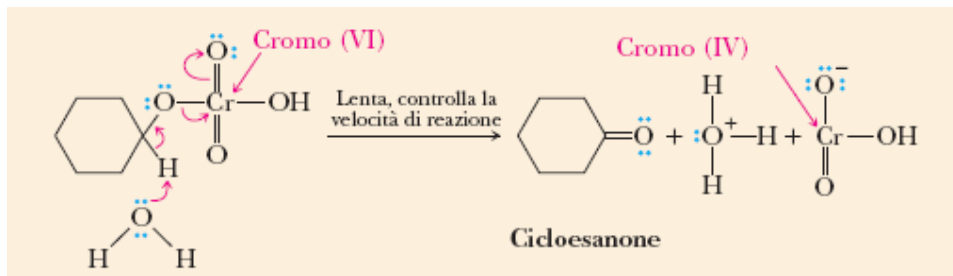
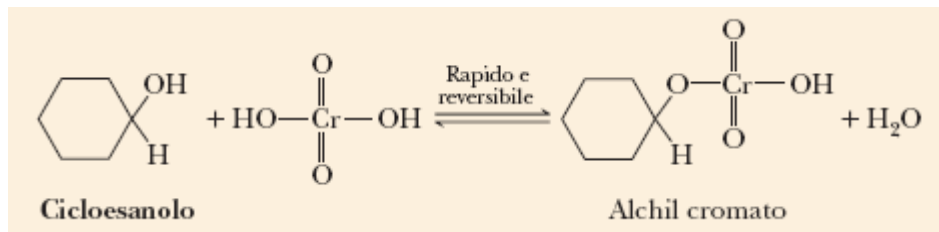
Acido cromico



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 tetroossocromico

Ossidazioni di alcol secondari a chetoni

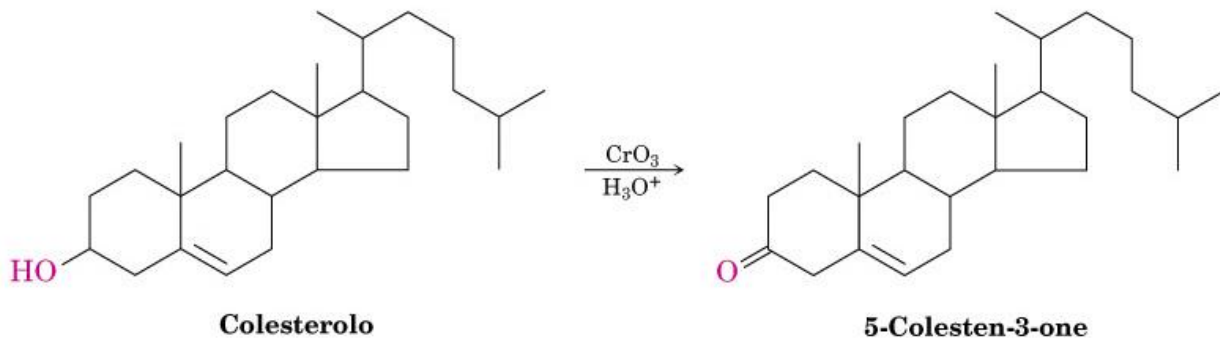


H_2CrO_3 (instabile)

CrO_2

Ossido di cromo IV

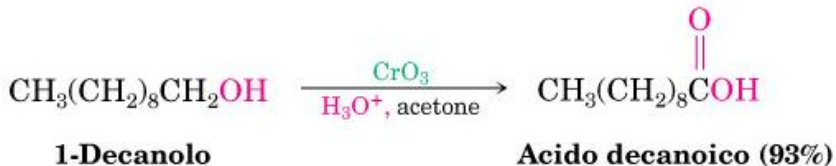
Ossidazioni di alcoli secondari a chetoni



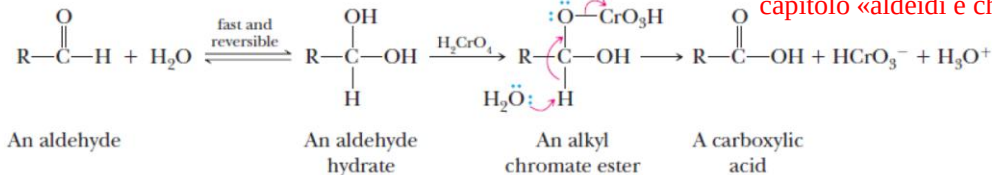
Ossidazioni di alcol primari ad acidi carbossilici:

Si forma prima l'aldeide e quindi

l'aldeide viene ossidata ad acido carbossilico

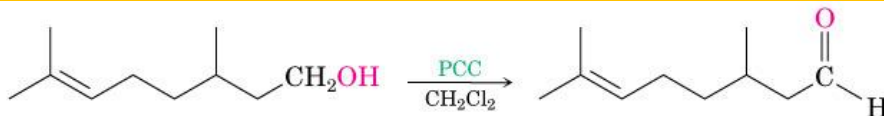


Le aldeidi sono così sensibili agli agenti ossidanti che reagiscono velocemente portando alla **formazione dell'acido carbossilico**



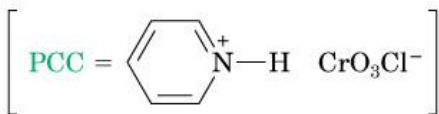
Questo meccanismo verrà trattato nel dettaglio nel capitolo «aldeidi e chetoni»

Ossidazioni selettive di alcoli primari ad aldeidi

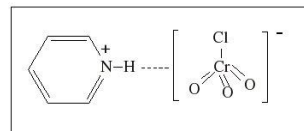
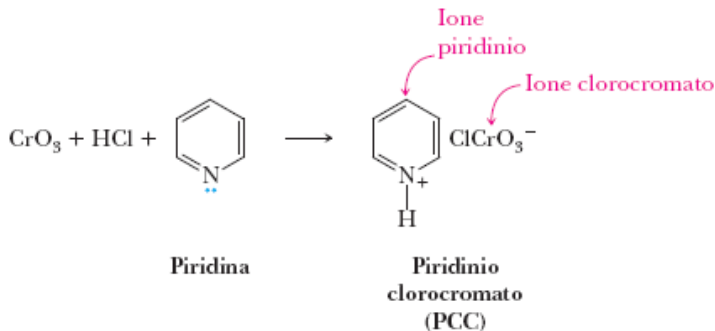


Citronellolo (dall'olio di rose)

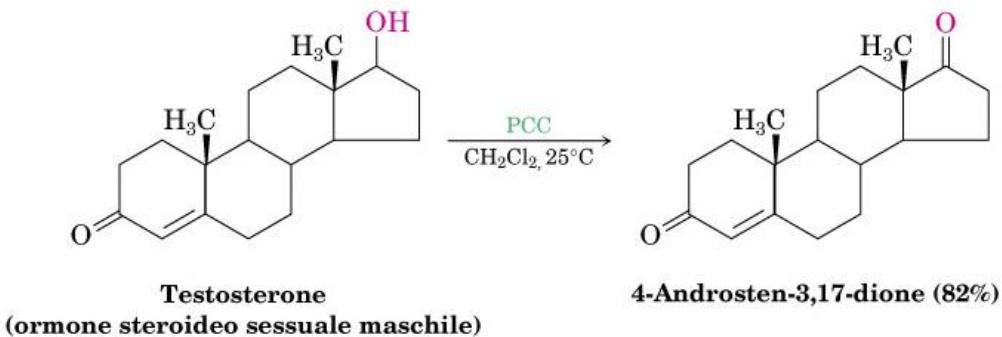
Citronellale (82%)



Piridinio clorocromato (PCC) è un ossidante più blando e selettivo, che viene usato in CH_2Cl_2 , **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»*

