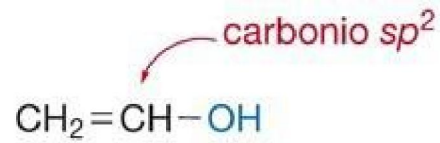




alcol



enolo



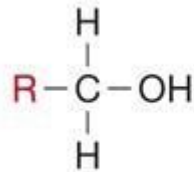
fenolo

Edi. Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

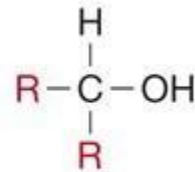


Edi. Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

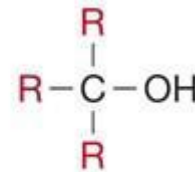
Gli alcoli vengono classificati come primari, secondari e terziari in base alla natura del carbonio che lega il gruppo ossidrilico



alcol  
primario



alcol  
secondario

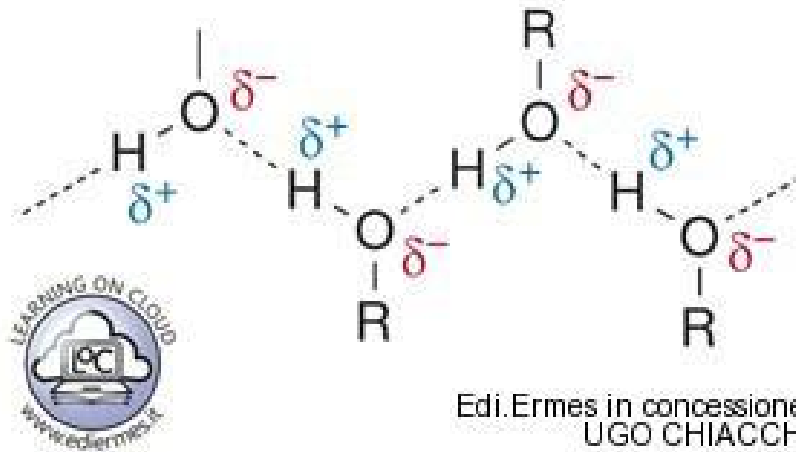


alcol  
terziario

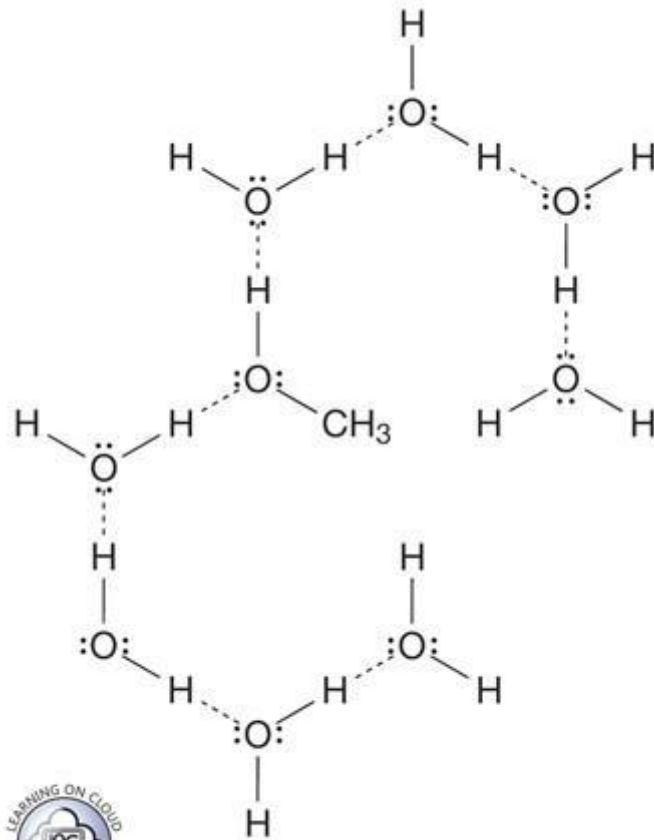
Edi.Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

Legami idrogeno.

Il legame carbonio-ossigeno è un legame polare, con una parziale carica negativa ( $\delta^-$ ) sull'atomo di ossigeno e una parziale carica positiva ( $\delta^+$ ) sia sul carbonio che sull'idrogeno


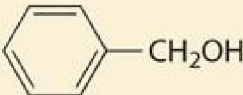


# Distribuzione delle molecole d'acqua intorno a una molecola di metanolo

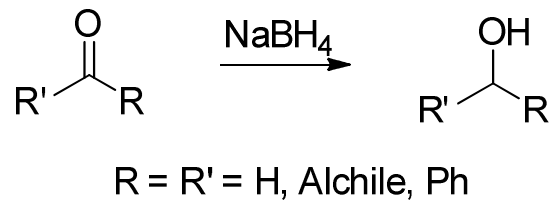
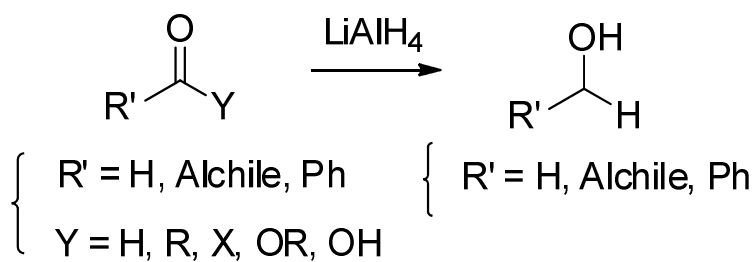


Edi.Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

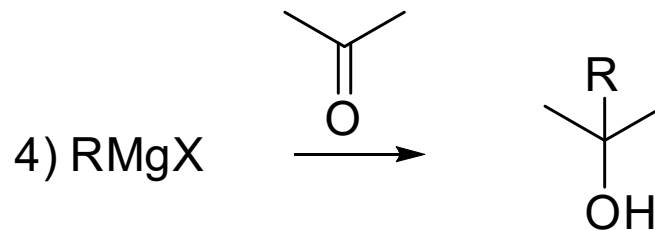
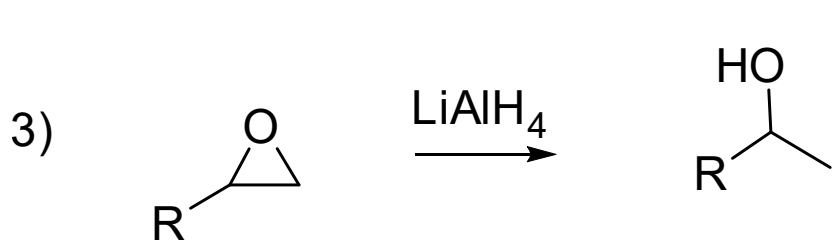
**Tabella 8.1** Proprietà chimico-fisiche di alcuni alcoli

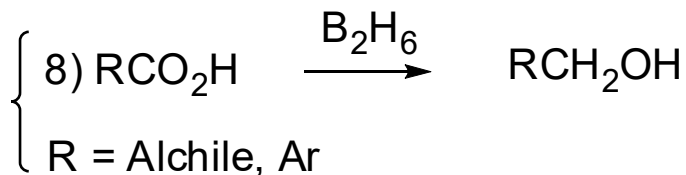
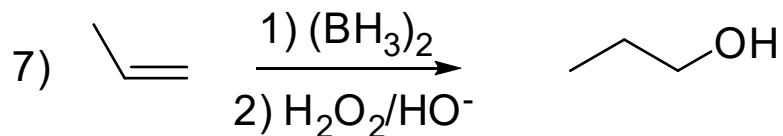
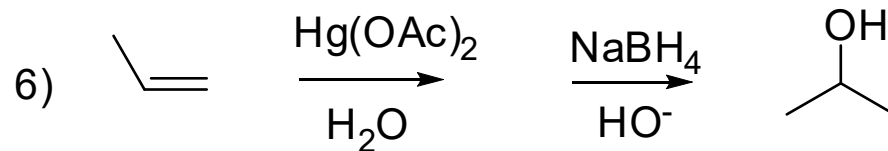
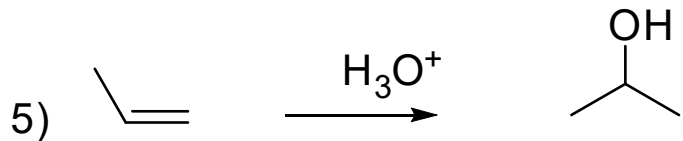
<i>Struttura</i>	<i>Nome IUPAC</i>	<i>Punto di fusione (°C)</i>	<i>Punto di ebollizione (°C)</i>	<i>Solubilità in acqua (g/100 g)</i>
CH <sub>3</sub> OH	metanolo	-97	65	infinita
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	etanolo	-114	78	infinita
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	<i>n</i> -propanolo	-126	97	infinita
CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	<i>iso</i> -propanolo	-88	82	infinita
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	<i>n</i> -butanolo	-90	118	7,9
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OH	<i>iso</i> -butanolo	-108	108	10,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	<i>terz</i> -butanolo	+25	82	infinita
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	<i>n</i> -pentanolo	-78	138	2,4
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH	<i>n</i> -esanolo	-52	156	0,6
	cicloesano	+24	161	3,6
	fenilmetanolo (alcol benzilico)	-15	205	4,0
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OH	2-propen-1-olo (alcol allilico)	-129	97	infinita

1) Riduzione con idruri metallici

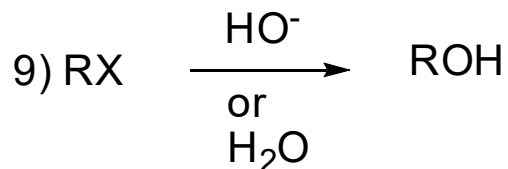


R = H, Alchile

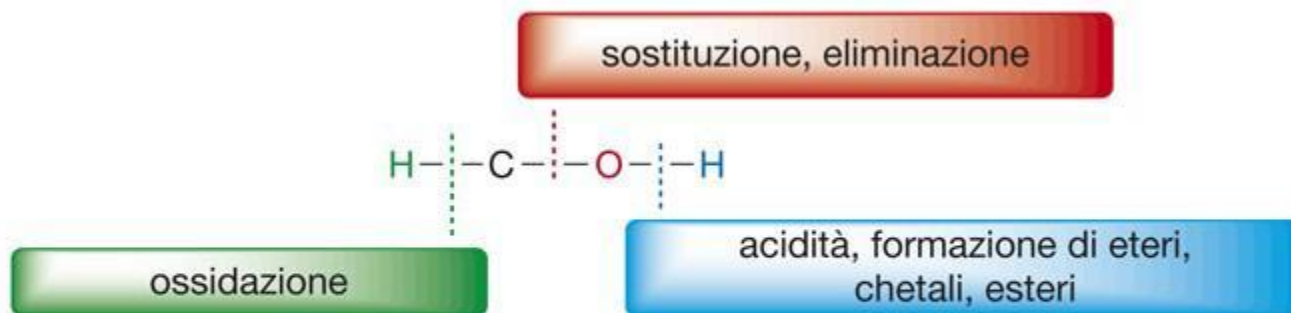




Il diborano riduce anche i nitrili e le ammidi, ma non gli esteri, gli alogenuri acilici e i nitrogruppi. Il carbonile è ridotto ad alcol



rottura di uno o più di uno dei tre tipi di legami che caratterizzano la struttura di un alcol





# Reazioni acido-base:

Comportamento acido degli alcoli.

Il comportamento acido degli alcoli è dovuto alla polarizzazione del legame O-H, e all'elettronegatività dell'atomo di ossigeno che ben sopporta la carica negativa presente nella base coniugata dell'alcol, denominata ione alcossido



alcol

ione alcossido



Edi.Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

# Metodi per ottenere lo ione alcossido.

Un metodo per ottenere lo ione alcossido consiste nell'utilizzare una base molto forte, solitamente idruro di sodio (pKa dell'acido coniugato H<sub>2</sub> di 37), che ha l'ulteriore vantaggio di liberare H<sub>2</sub> gassoso in grado di allontanarsi continuamente dalla miscela di reazione



ione alcossido



Edi.Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

Un metodo per generare quantitativamente lo ione alcossido si basa sull'utilizzo di una reazione di ossidoriduzione con sodio metallico (Na). Il metallo strappa il protone all'alcol e lo riduce a idrogeno molecolare. L'idrogeno molecolare, gassoso, si allontana dalla miscela di reazione



ione alcossido



Edi.Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

# Reazioni che comportano la rottura del legame carbonio-ossigeno



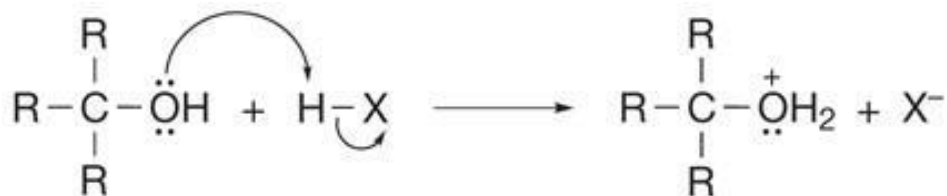
## 1) Reazioni degli alcoli con gli acidi alogenidrici



Edi.Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

Gli alcoli primari, secondari e terziari reagiscono con gli acidi alogenidrici (HCl, HBr, HI) per dare i corrispondenti alogenuri alchilici, secondo una reazione di **sostituzione nucleofila**

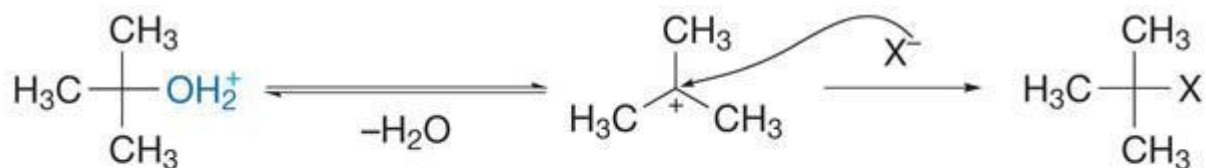
Meccanismo:



Edi.Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

Il primo stadio della reazione degli alcoli con gli acidi alogenidrici è del tutto indipendente dal tipo di substrato utilizzato: l'acido protona l'atomo di ossigeno dell'alcol portando alla formazione dell'alcol protonato. Si tratta di una reazione acido-base secondo Brønsted-Lowry. Poiché di solito si usa un eccesso di acido alogenidrico, la reazione è spostata verso destra

## Meccanismo SN1

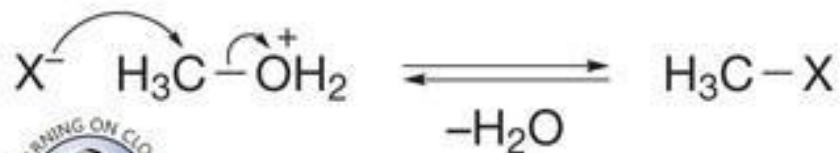


Edi. Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

Dall'alcol protonato viene espulsa una molecola di acqua e si forma il carbocatione corrispondente (terz-butilico, in questo caso). Questo è lo stadio lento della reazione

Il carbocatione terziario viene attaccato dallo ione alogenuro per dare l'alogenuro alchilico corrispondente. Trattandosi di un meccanismo SN1, indipendente dalla forza del nucleofilo, la reazione procede con buone rese per tutti gli acidi alogenidrici.

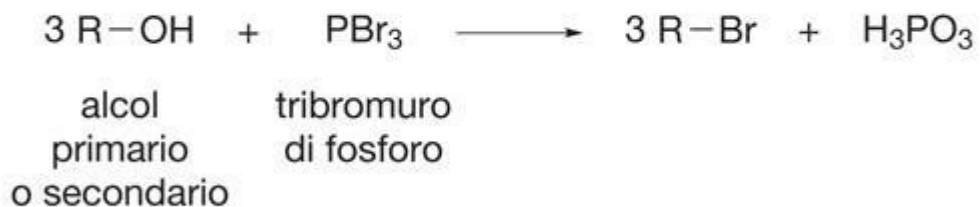
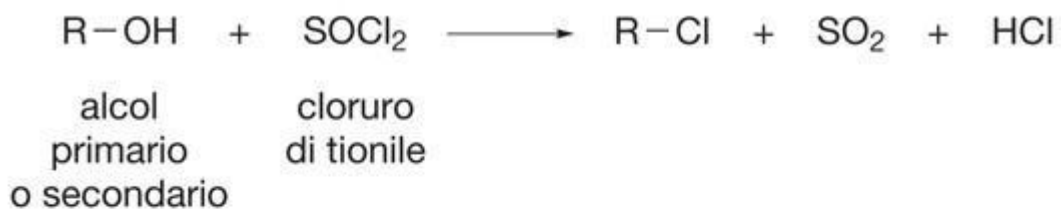
## Meccanismo SN2



Edi.Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

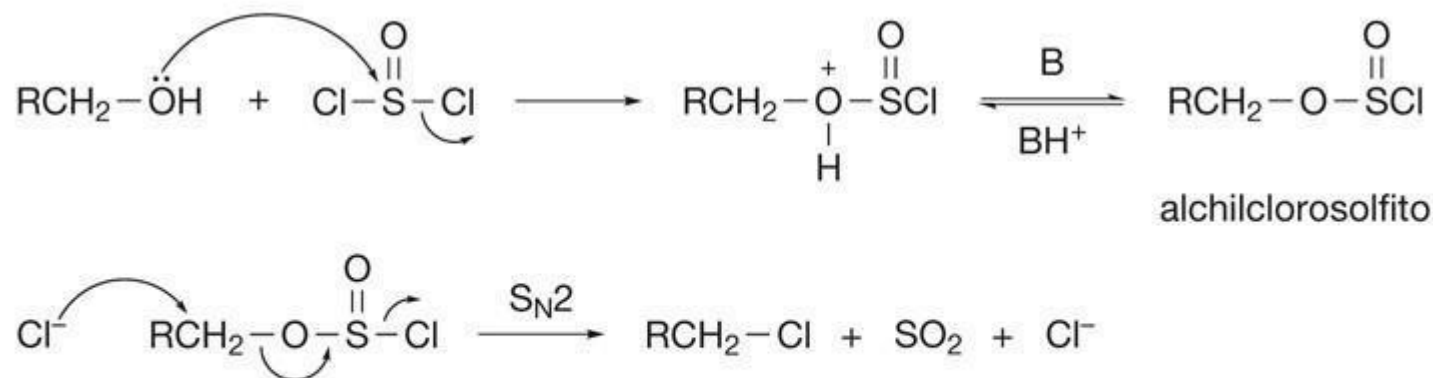
L'alcol protonato subisce l'attacco concertato dello ione alogenuro per dare l'alogenuro alchilico corrispondente con l'uscita di una molecola di acqua.

## 2) Reazione con cloruro di tionile (SOCl<sub>2</sub>) e tribromuro di fosforo (PBr<sub>3</sub>)





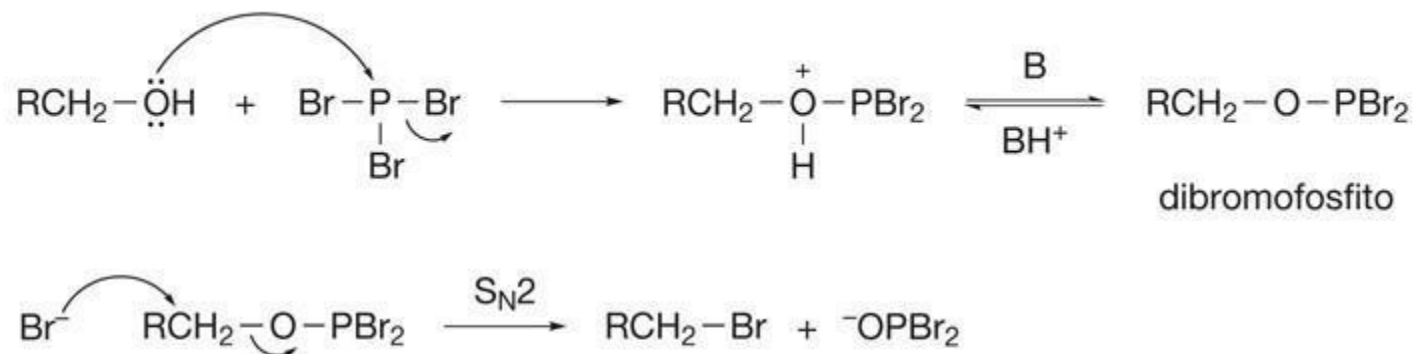
Meccanismo della reazione dell'alcol con cloruro di tionile.



Edi.Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

La reazione dell'alcol con  $\text{SOCl}_2$  porta alla formazione di un alchilclorosolfito, che viene poi attaccato dallo ione cloruro per dare, con buone rese, il cloruro alchilico corrispondente

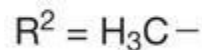
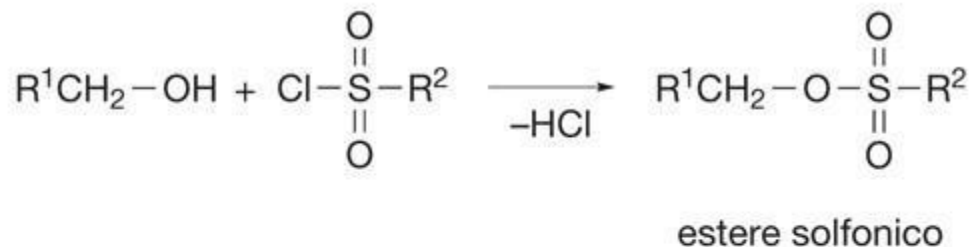
## Meccanismo della reazione dell'alcol con tribromuro di fosforo



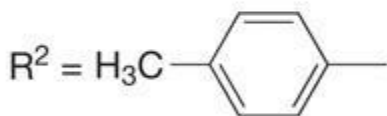
Edi.Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

La reazione dell'alcol con PBr<sub>3</sub> porta alla formazione di un dibromofosfito, che viene successivamente attaccato dallo ione bromuro per dare, con buone rese, il bromuro alchilico corrispondente

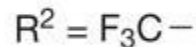
### 3) Trasformazione degli alcoli in esteri solfonici



mesilato



tosilato



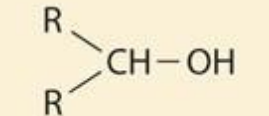
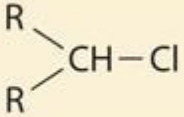
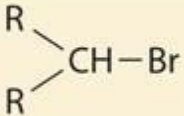
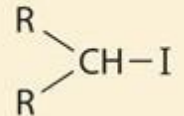
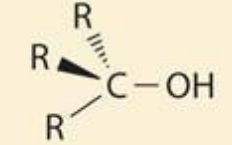
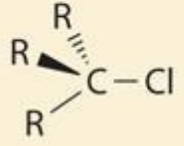
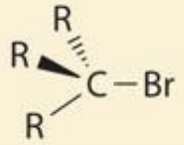
triflato



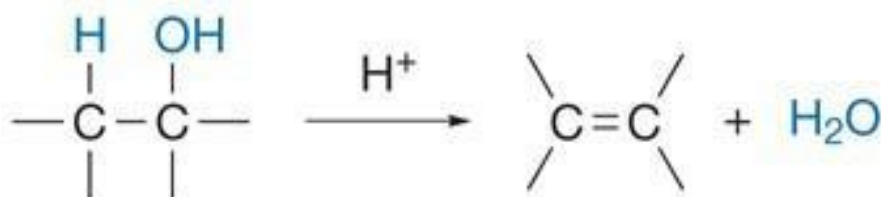
Edi.Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

Per trasformare il gruppo ossidrilico in un buon gruppo uscentesi utilizza la reazione con il cloruro di p-toluensolfonile (detto anche cloruro di tosile) oppure con il cloruro di metansolfonile (detto anche cloruro di mesile) o ancora con il cloruro di trifluorometansolfonile in piridina, per dare i corrispondenti esteri solfonici, composti in cui il gruppo -OH è sostituito dal gruppo -OSO<sub>2</sub>R.

**Tabella 8.2** Strategie sintetiche per la conversione di un alcol in un alogenuro alchilico

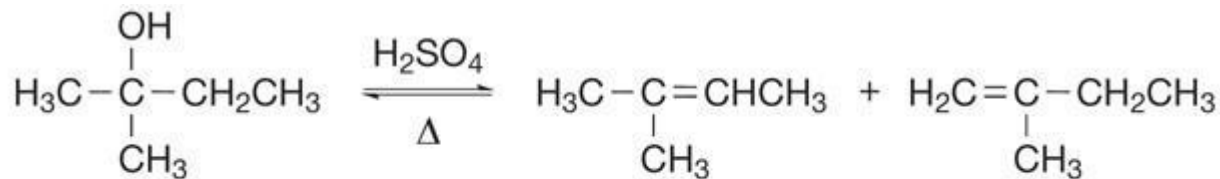
<i>Substrato</i>	<i>Prodotto desiderato</i>	<i>Reattivi</i>
RCH <sub>2</sub> -OH (alcol primario)	RCH <sub>2</sub> -Cl	SOCl <sub>2</sub> + piridina
	RCH <sub>2</sub> -Br	PBr <sub>3</sub>
	RCH <sub>2</sub> -I	P + I <sub>2</sub>
 (alcol secondario)		SOCl <sub>2</sub> + piridina
		- PBr <sub>3</sub> , bassa T - 1) TsCl; 2) NaBr
		1) TsCl; 2) KI
 (alcol terziario)		HCl, bassa T
		HBr, bassa T

## Reazioni di eliminazione: disidratazione degli alcoli



Edi.Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

## Regiochimica della disidratazione di alcoli catalizzata dagli acidi



2-metil-2-butanolo

2-metil-2-butene

2-metil-1-butene

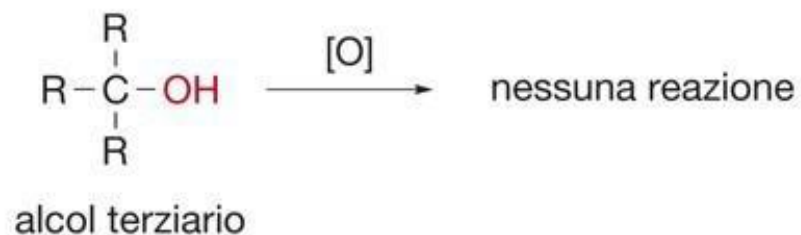
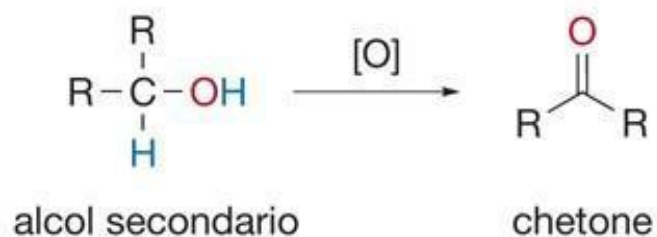
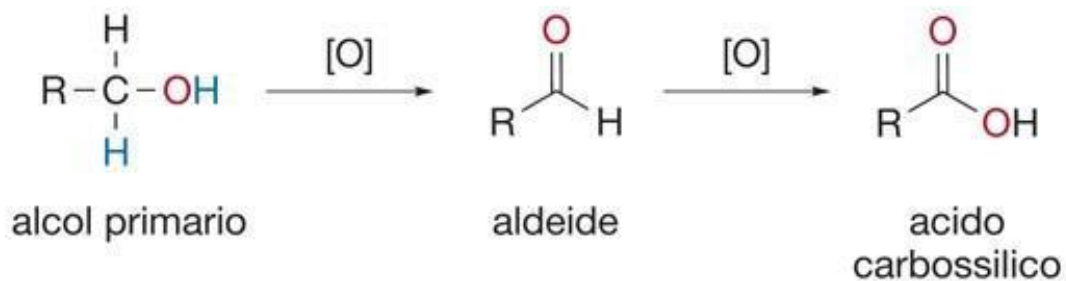
prodotto  
principale

prodotto  
secondario

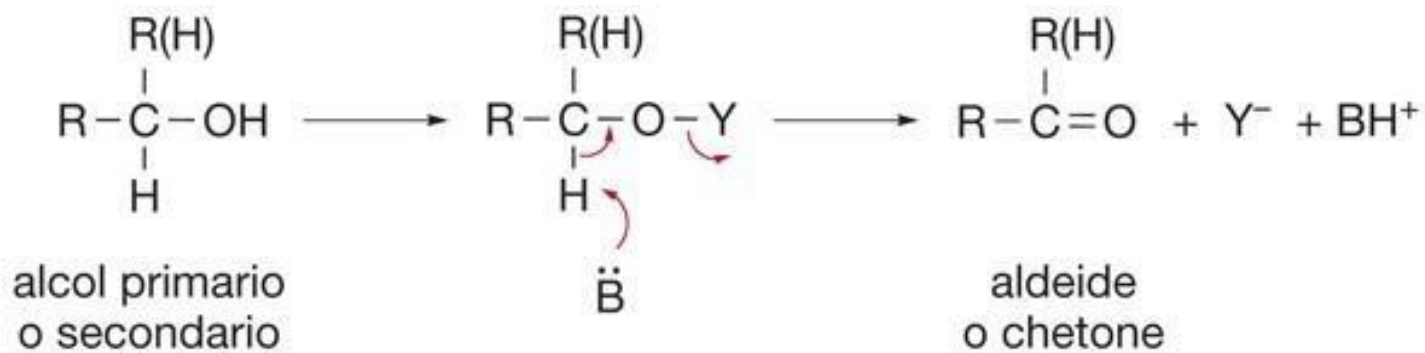
Edi.Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO



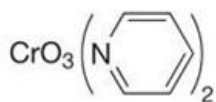
# Ossidazione degli alcoli



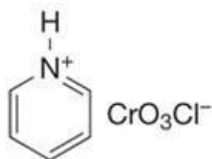
## Ossidazione di alcoli a composti carbonilici



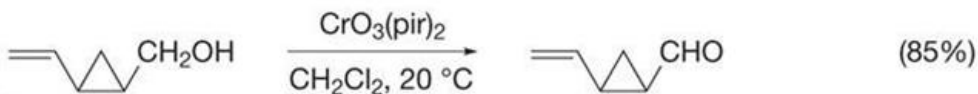
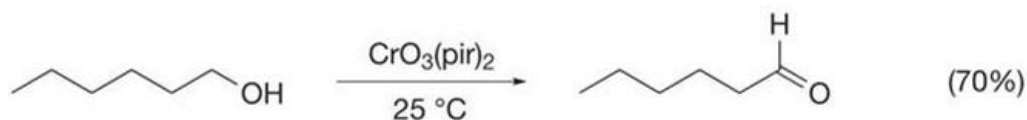
## Ossidazione di alcoli primari ad aldeidi



complesso anidride  
cromica-piridina  
reattivo di Sarett-Collins



piridinio cloro cromato (PCC)  
reattivo di Corey

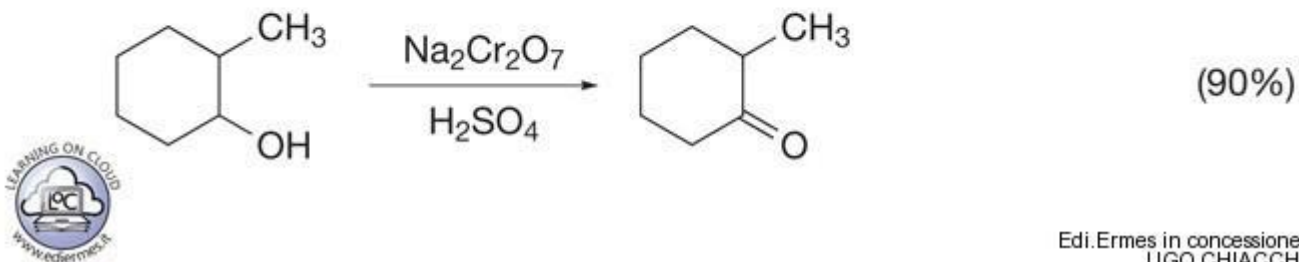
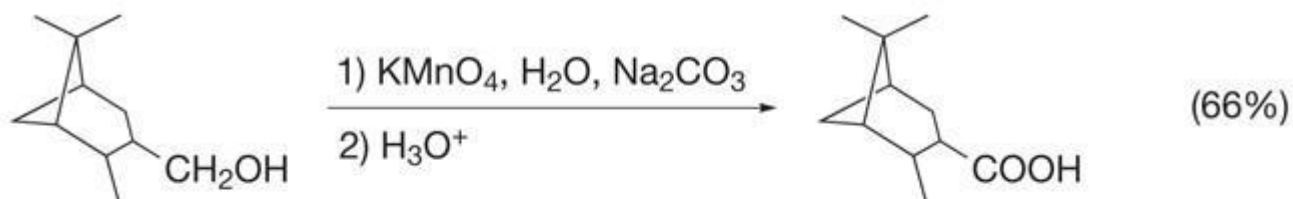


Il reattivo di Sarrett-Collins e il reattivo di Corey sono in grado di effettuare l'ossidazione parziale di alcoli primari ad aldeidi.

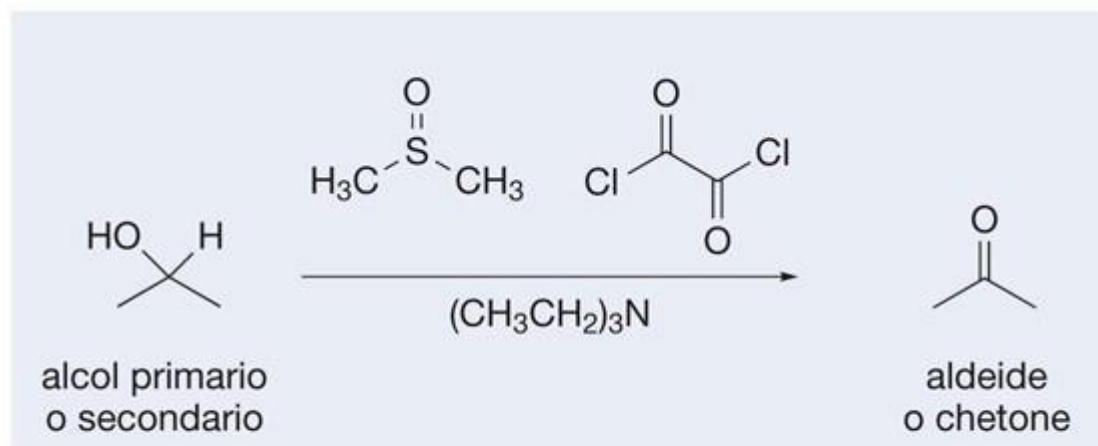
Il primo è un complesso di anidride cromica e piridina mentre il secondo è costituito da piridinio cloro cromato (PCC)



L'ossidazione diretta degli alcoli primari ad acidi carbossilici e degli alcoli secondari a chetoni può essere condotta con diversi reagenti ossidanti ; permanganato di potassio ( $\text{KMnO}_4$ ), bicromato di sodio ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) e acido cromatico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ).



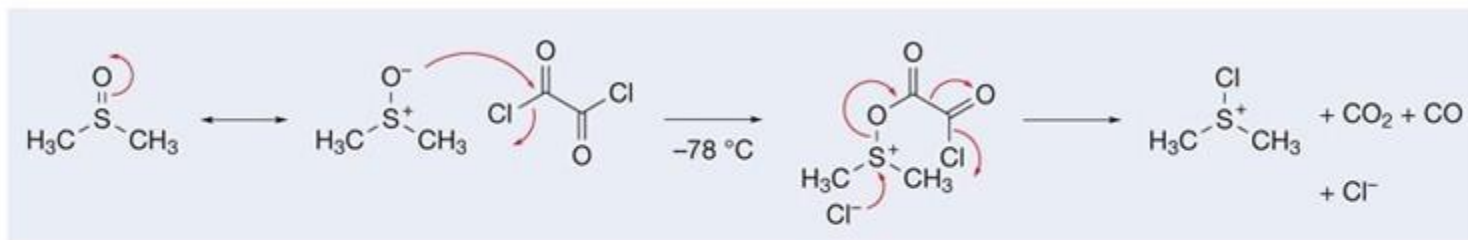
## Ossidazione di alcoli primari e secondari ad aldeidi e chetoni: la reazione di Swern



Edi.Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

È un metodo blando e selettivo per l'ossidazione di alcoli primari ad aldeidi e alcoli secondari a chetoni. I reagenti utilizzati sono il dimetilolfossido (DMSO), il cloruro di ossalile e la trietilammina a  $-78^\circ\text{C}$

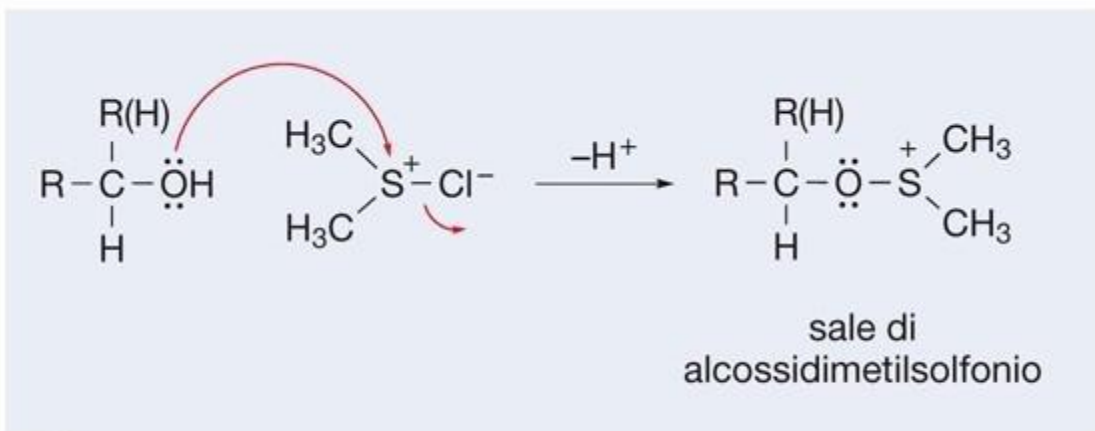
## Primo stadio dell'ossidazione di Swern



Edi.Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

L'ossigeno del dimetilsolfossido agisce da nucleofilo operando una sostituzione nucleofila acilica sul cloruro di ossalile

## Secondo stadio dell'ossidazione di Swern

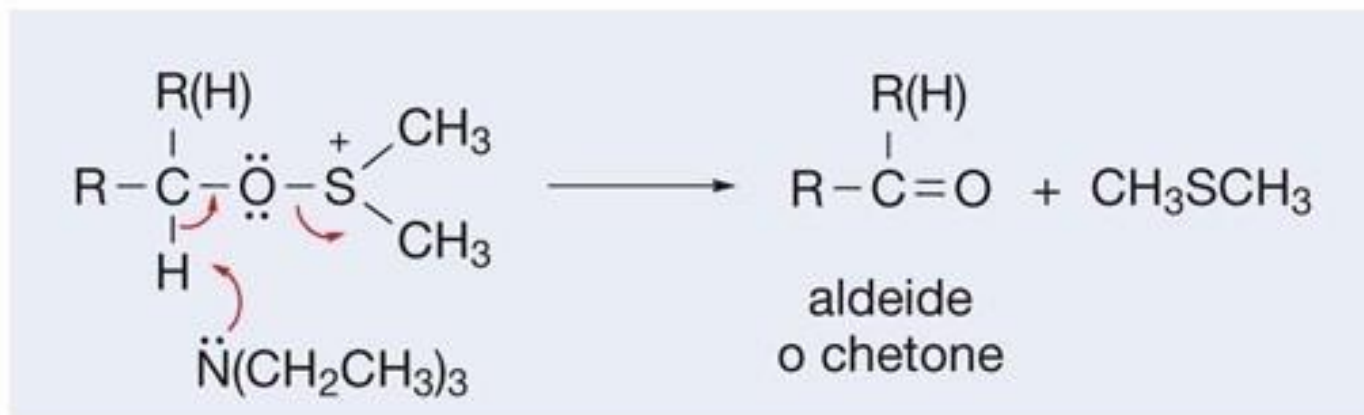


Il dimetilclorosolfonio ottenuto subisce un processo di sostituzione nucleofila a opera dell'alcol, con formazione di un alcossidimetilsolfonio.



Edi.Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

## Terzo stadio dell'ossidazione di Swern



Edi.Ermes in concessione a  
UGO CHIACCHIO

Sull'intermedio alcossidimetilsolfonio avviene un'eliminazione di tipo E2