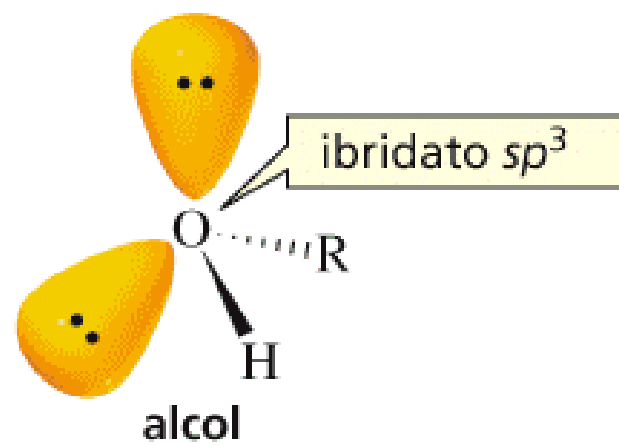


ALCOLI



ALCOLI

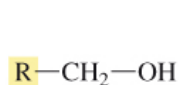
Gli **alcoli** sono suddivisi in **primari**, **secondari** e **terziari** a seconda se il gruppo OH è legato ad un atomo di carbonio primario, secondario o terziario, allo stesso modo degli alogenuri alchilici.

Il nome d'uso degli alcoli consiste nella parola "alcol" seguita dal nome del gruppo alchilico a cui è legato il gruppo OH.

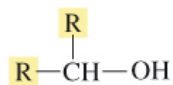
Il nome sistematico degli alcoli si ottiene sostituendo la "o" finale del nome dell'idrocarburo genitore con il suffisso "olo". il suffisso. Le più recenti regole IUPAC prevedono che la posizione del gruppo OH indicata da un numero precede immediatamente il suffisso.

La nomenclatura IUPAC segue le seguenti regole:

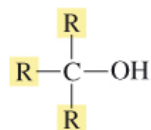
1. L'idrocarburo genitore è la catena carboniosa più lunga *che contiene il gruppo funzionale*.
2. L'idrocarburo genitore è numerato nella direzione che assegna *al suffisso del gruppo funzionale il numero minore possibile*.
3. Se ci sono due gruppi OH si aggiunge il suffisso **diolo**. Anche quando, oltre al suffisso del gruppo funzionale, ci sono sostituenti, al suffisso del gruppo funzionale va assegnato il numero minore possibile.



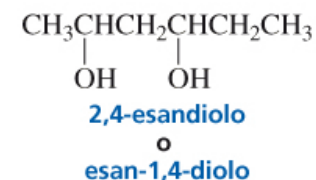
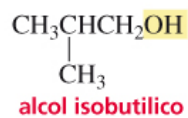
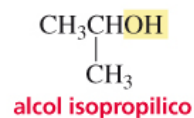
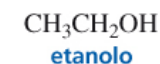
alcol primario



alcol secondario



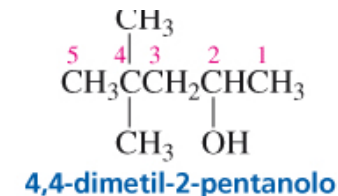
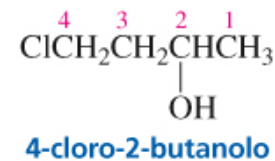
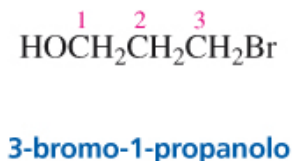
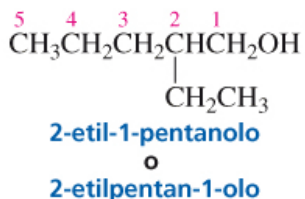
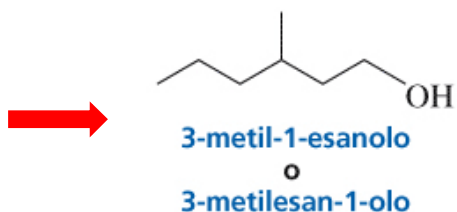
alcol terziario



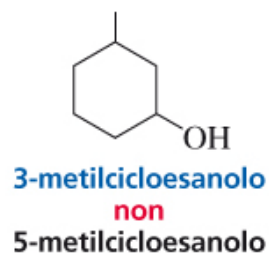
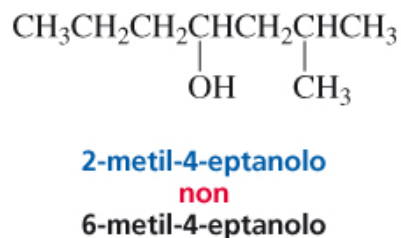
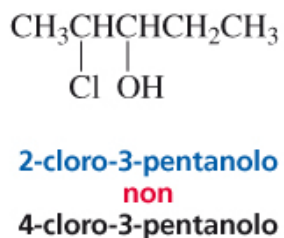
ALCOLI

4. Anche quando, oltre al suffisso del gruppo funzionale, ci sono sostituenti, al suffisso del gruppo funzionale va assegnato il numero minore possibile.

5. Se in entrambe le direzioni si ottiene lo stesso numero per il suffisso del gruppo funzionale, la catena va numerata nella direzione che dà il numero minore possibile ad uno dei sostituenti. Si noti che nei composti ciclici non è necessario indicare la posizione del suffisso del gruppo funzionale, poiché si assume che esso sia in posizione 1.

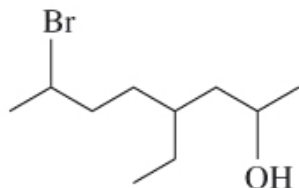


La catena continua più lunga ha sei carboni, ma la catena continua più lunga che contiene il gruppo funzionale OH ha cinque carboni, per cui il composto è un pentanolo.

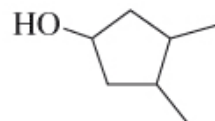


ALCOLI

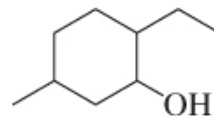
6. Se c'è più di un sostituito, i sostituenti sono citati in ordine alfabetico.



7-bromo-4-etil-2-eptanolo



3,4-dimetilciclopentanolo



2-etil-5-metilcicloesanololo

Ricordare che il nome dei sostituenti va *prima* del nome dell'idrocarburo genitore, mentre il suffisso del gruppo funzionale va *dopo* il nome dell'idrocarburo genitore.



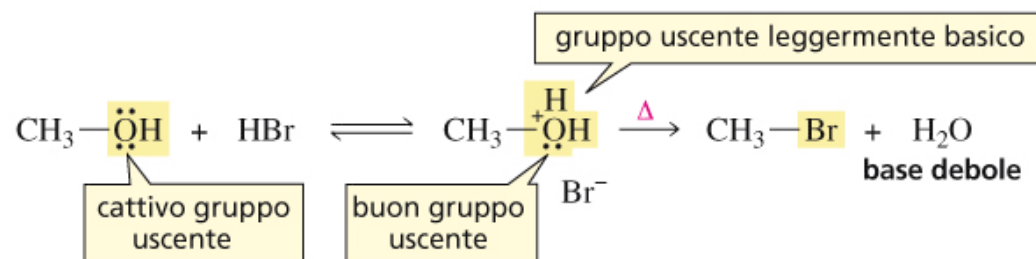
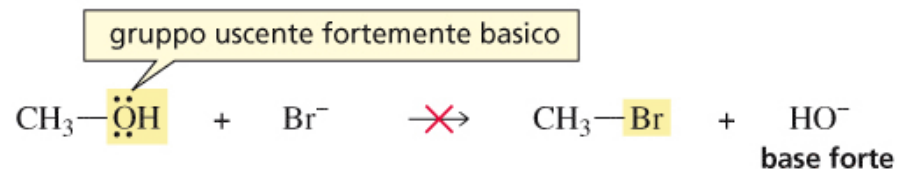
3-butossi-1-propanolo

3-butossi-1-propanolo

La catena continua più lunga ha quattro carboni, ma la catena continua più lunga che contiene il gruppo funzionale OH ha tre carboni, per cui il composto è un propanolo.

Reazioni di S_N

La protonazione cambia il gruppo uscente da ⁻OH, una base forte, in H₂O, una base abbastanza debole da poter essere sostituita da un nucleofilo. La reazione di sostituzione è lenta e richiede calore per aver luogo in tempi ragionevoli.



Nella reazione di sostituzione possono essere usati **solo nucleofili debolmente basici (I⁻, Br⁻, Cl⁻)**.

Nucleofili moderatamente o fortemente basici (NH₃, RNH₂, CH₃O⁻) andrebbero incontro a protonazione nella soluzione acida e, una volta protonati, non potrebbero più fungere da nucleofili (⁺NH₄, RNH₃⁺) o diventerebbero nucleofili scadenti (CH₃OH).

Gli alcoli, primari, secondari e terziari subiscono reazioni di sostituzione nucleofila con HI, HBr ed HCl con formazione dei corrispondenti alogenuri alchilici a caldo.

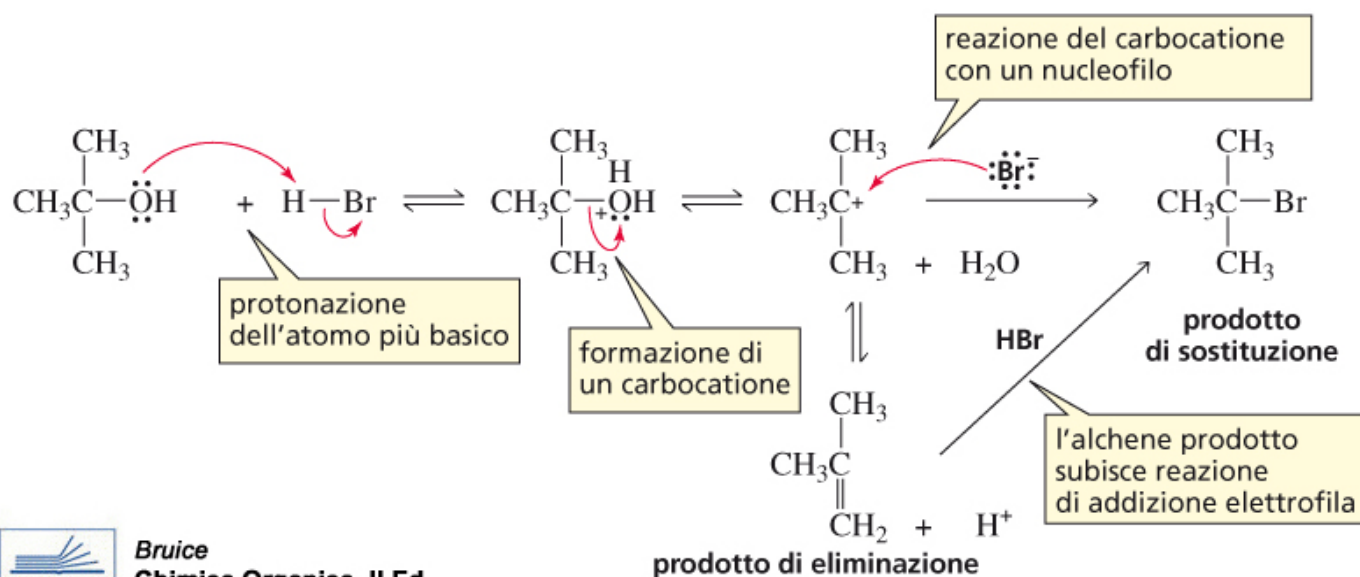
Gli alcoli secondari e terziari subiscono reazioni S_N1. L'intermedio carbocationico che si forma nella reazione S_N1 ha due possibili destini:

può reagire con un nucleofilo e formare un prodotto di sostituzione

o può perdere un protone e formare un prodotto di eliminazione.

Tuttavia, la resa del prodotto di sostituzione aumenta perché ogni molecola di alchene che si forma nella reazione di eliminazione può andare incontro ad una successiva reazione di addizione con HX formando altro prodotto di sostituzione.

MECCANISMO DELLA REAZIONE S_N1 DI UN ALCOL



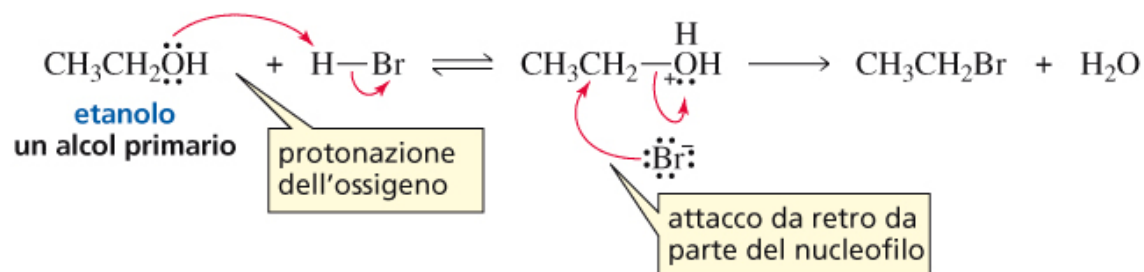
L'intermedio carbocationico di un alcol secondario può anche riarrangiare per shift 1,2 di idruro dando un carbocatione più stabile!!



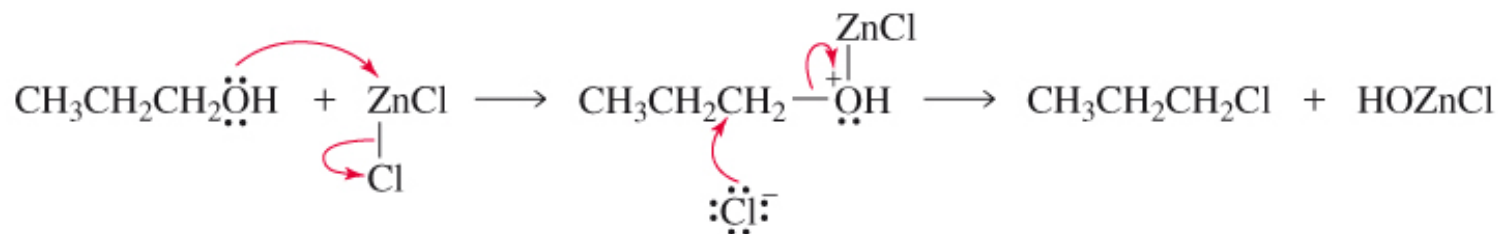
Gli alcoli primari possono subire reazioni S_N2 dando il prodotto di sostituzione

Non si forma nessun prodotto di eliminazione perché lo ione alogenuro, sebbene sia un buon nucleofilo, è una base debole, mentre in una reazione E2 è necessaria una base forte per strappare il protone da un carbonio β.

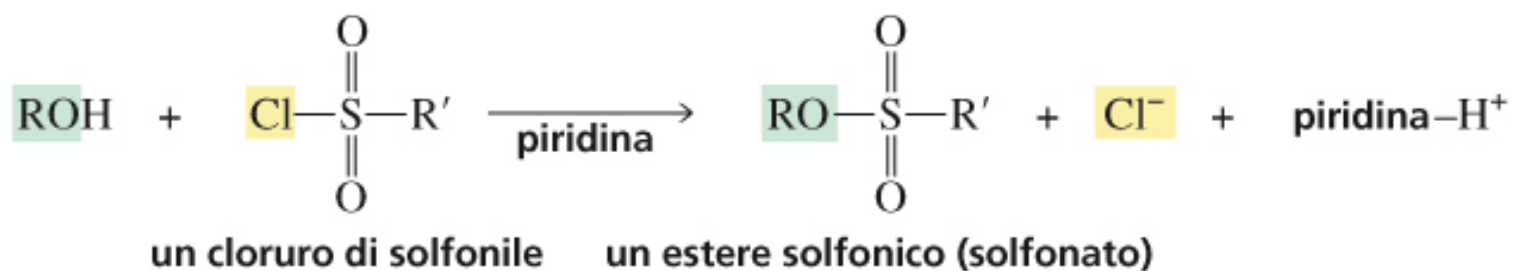
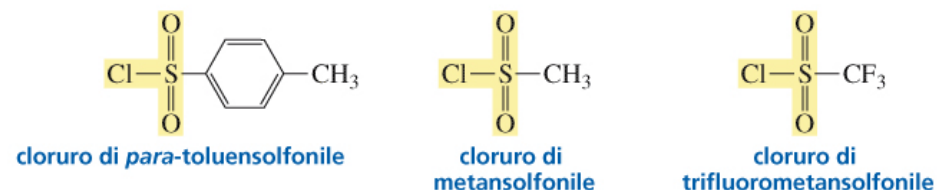
MECCANISMO DELLA REAZIONE S_N2 DI UN ALCOL



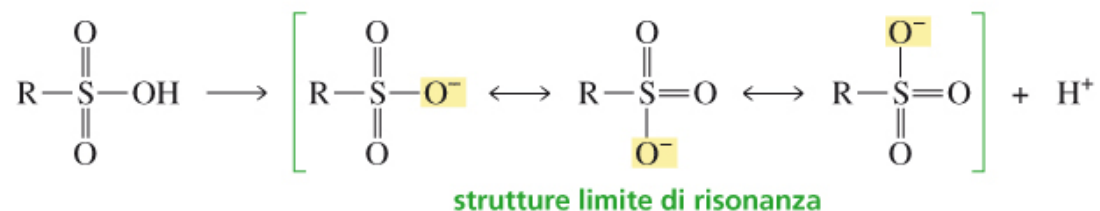
Quando si usa HCl, la reazione S_N2 è più lenta poiché Cl⁻ è un nucleofilo peggiore rispetto a Br⁻ o I⁻. La velocità della reazione può essere aumentata usando ZnCl₂ come catalizzatore. **Zn²⁺ è un acido di Lewis** con cui l'ossigeno forma un complesso utilizzando una delle due coppie di elettroni non impegnate in legami. Questo indebolisce il legame C-O e crea un miglior gruppo uscente.



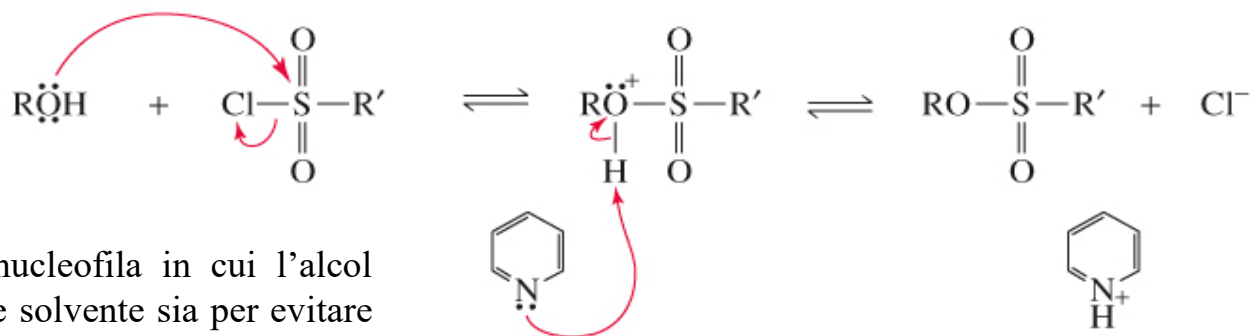
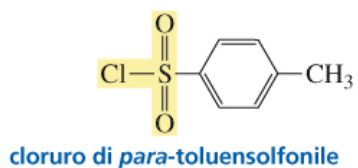
È possibile attivare un alcol trasformandolo in un estere di un acido solfonico per reazione di un alcol con **un cloruro di solfonile**.



Un acido solfonico è un acido forte ($\text{p}K_a \sim -6,5$) perché la sua base coniugata è particolarmente stabile grazie alla delocalizzazione della carica negativa su tre atomi di ossigeno:

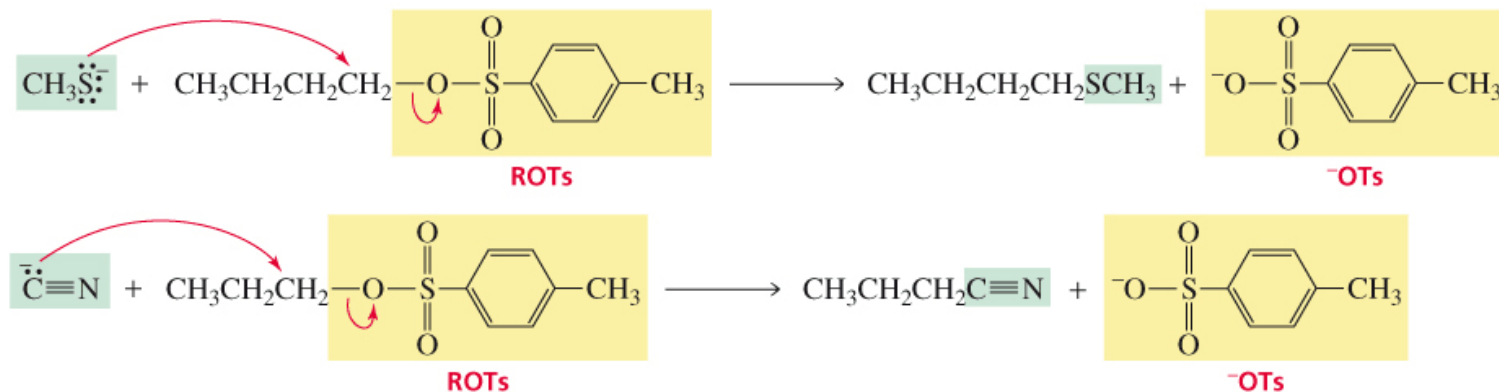


ciò fa sì che **il solfonato abbia un eccellente gruppo uscente**.



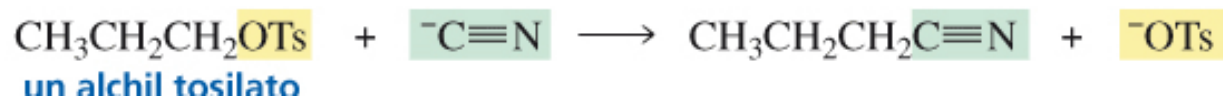
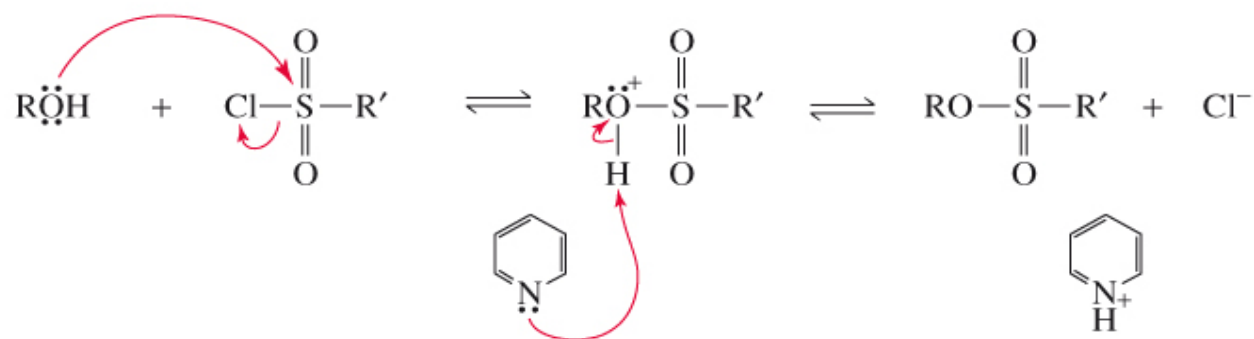
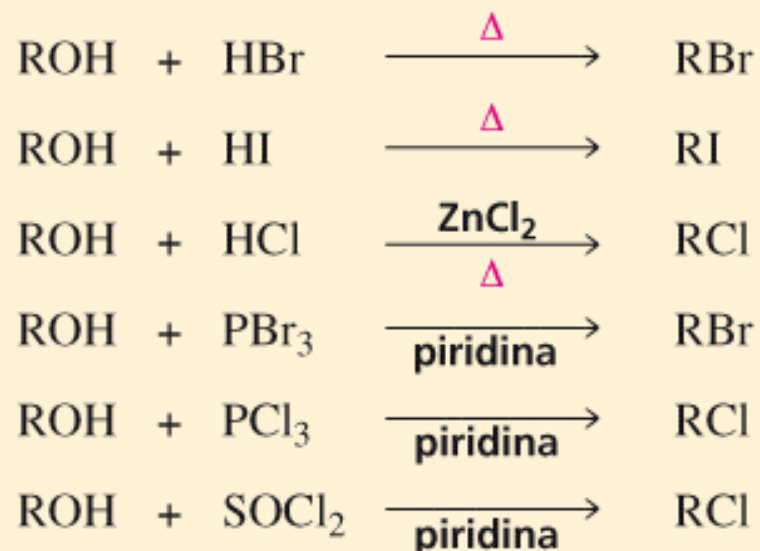
La reazione può essere considerata una sostituzione nucleofila in cui l'alcol sostituisce lo ione alogenuro. La piridina si usa sia come solvente sia per evitare la formazione di HCl.

Una volta che l'alcol è stato convertito nell'estere solfonico, si aggiunge il nucleofilo, generalmente in condizioni che favoriscono le reazioni SN2. Poiché il gruppo uscente è veramente eccellente, queste reazioni avvengono T_{amb} .



Il cloruro di *para*-toluensolfonile è chiamato anche cloruro di tosile ed è abbreviato TsCl; il prodotto della reazione del cloruro di *para*-toluensolfonile con un alcol è chiamato **tosilato alchilico** ed è abbreviato **ROTs**. Il gruppo uscente, perciò, è ^-OTs .

Tabella 10.1 Metodi comunemente usati per convertire gli acoli in alogenuri alchilici



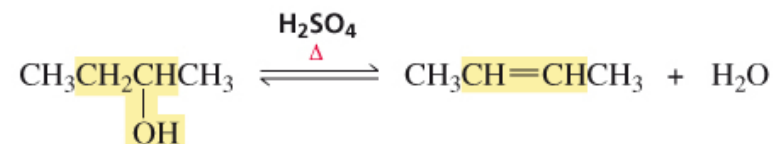
Reazioni di E



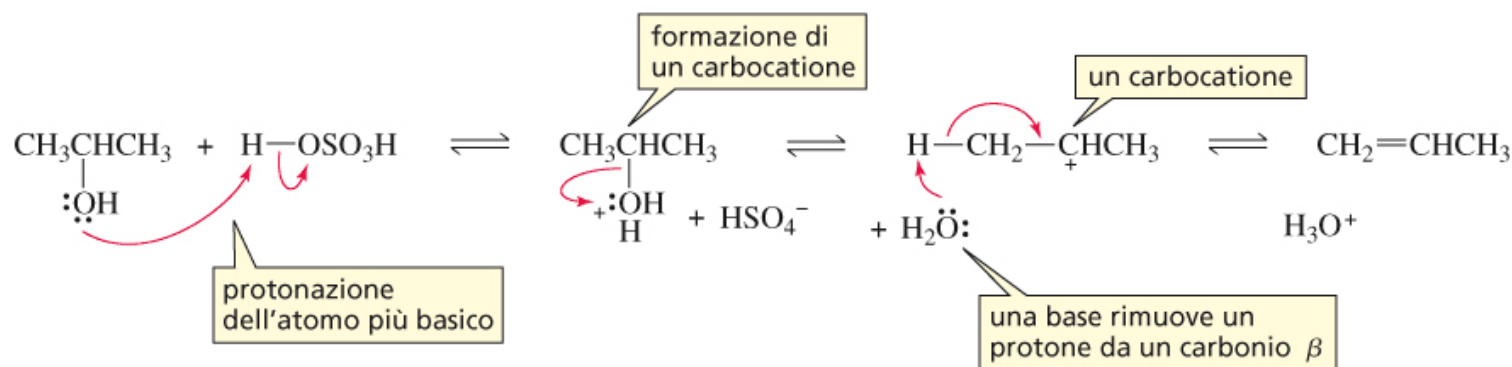
alcheni

Reazione di **disidratazione acido-catalizzata di alcoli secondari e terziari (meccanismo E1)**:

disidratazione acido-catalizzata



MECCANISMO DELLA DISIDRATAZIONE E1 DI UN ALCOL



- l'acido protona l'atomo (più basico) di ossigeno dell'alcol e converte un gruppo uscente veramente scadente (-OH) in un buon gruppo uscente (H₂O)
- l'acqua si allontana portando alla formazione di un carbocatione
- una base presente (l'acqua è la base in concentrazione maggiore) strappa un protone da un carbonio in β (un carbonio adiacente a quello carico positivamente), formando un alchene e rigenerando il catalizzatore acido.

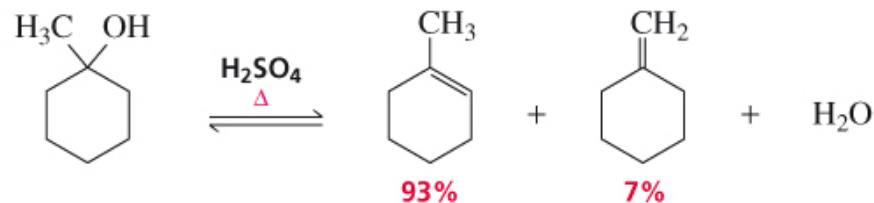
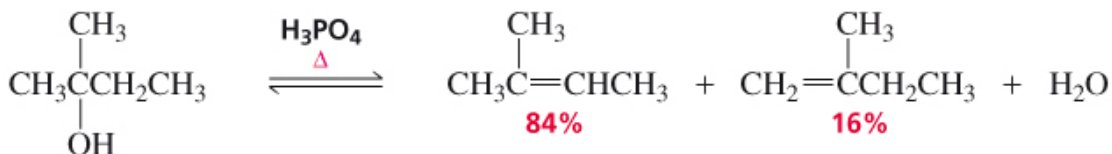
Reazioni di E



alcheni

Reazione di **disidratazione acido-catalizzata di alcoli secondari e terziari** (meccanismo E1)

Quando si può formare più di un prodotto di eliminazione, **il prodotto principale è l'alchene più sostituito** – quello ottenuto strappando un protone dal carbonio β legato al minor numero di idrogeni (Regola di Zaitsev).



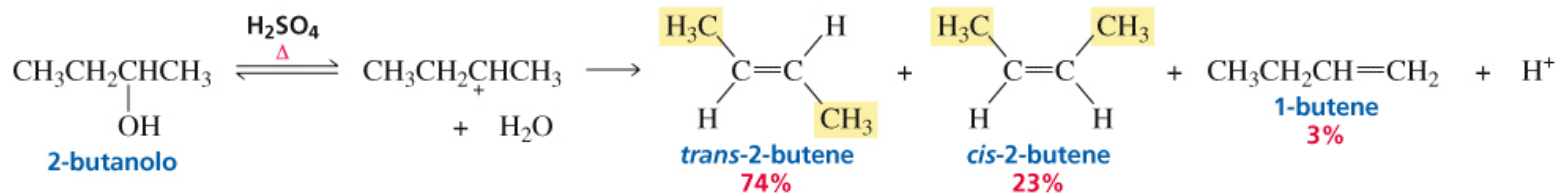
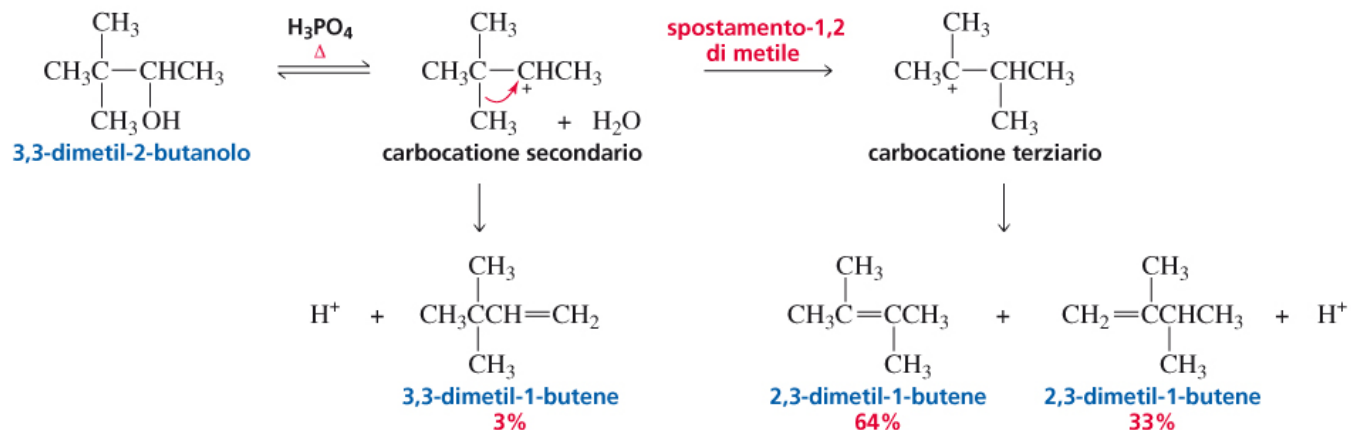
Per impedire che l'alchene formato nella reazione di disidratazione dia reazione di addizione con l'acqua riformando l'alcol, l'alchene può essere allontanato per distillazione (principio di Le Châtelier).

Reazioni di E



alcheni

Reazione di **disidratazione acido-catalizzata di alcoli secondari e terziari** (meccanismo E1)



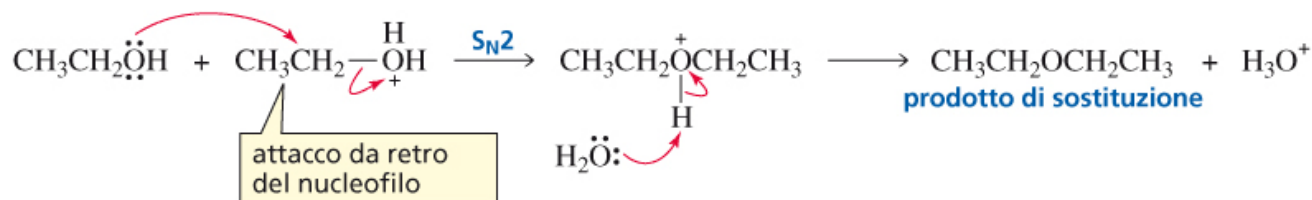
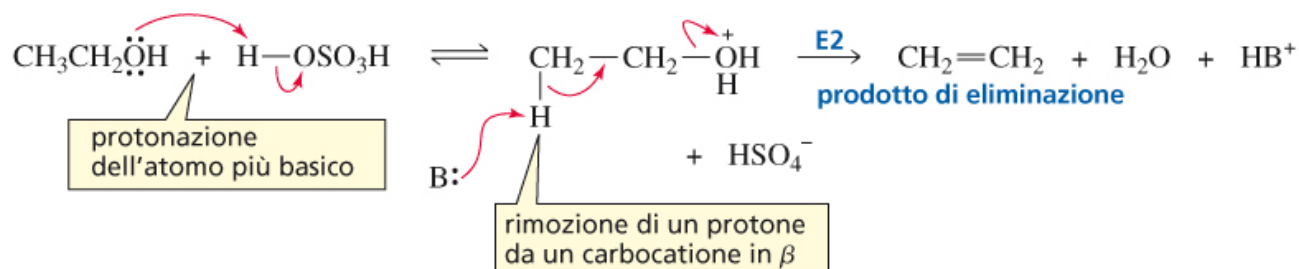
Reazioni di E



alcheni

Reazione di **disidratazione acido-catalizzata di alcoli primari** (meccanismo E2) e **competizione con S_N2**

MECCANISMO DELLA DISIDRATAZIONE E2 DI UN ALCOL E DELLA REAZIONE S_N2 COMPETITIVA



Gli alcoli terziari sono i più facili da disidratare perché i carbocationi terziari sono più stabili.

Alcoli terziari devono essere riscaldati a circa 50 °C in H₂SO₄ al 5%

Alcoli secondari devono essere riscaldati a circa 100 °C in H₂SO₄ al 75%

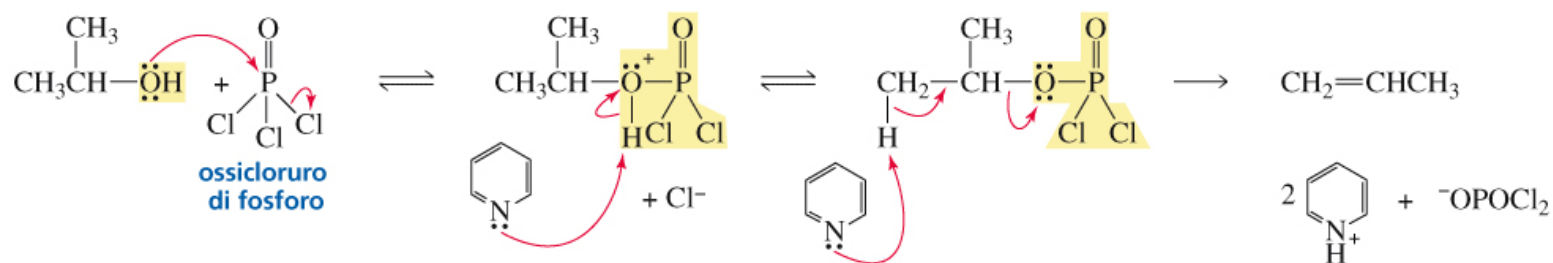
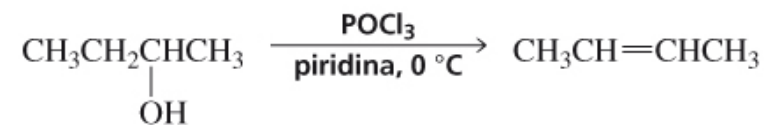
Alcoli primari possono essere disidratati solo in condizioni estreme (170 °C in H₂SO₄ al 95%) e con un meccanismo differente poiché i carbocationi primari sono troppo instabili per formarsi.

Reazioni di E



alcheni

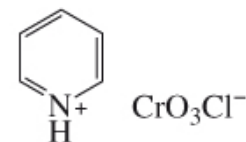
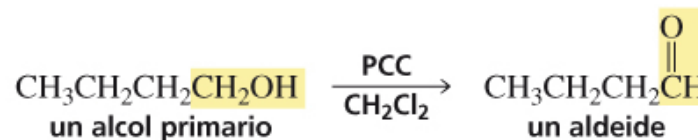
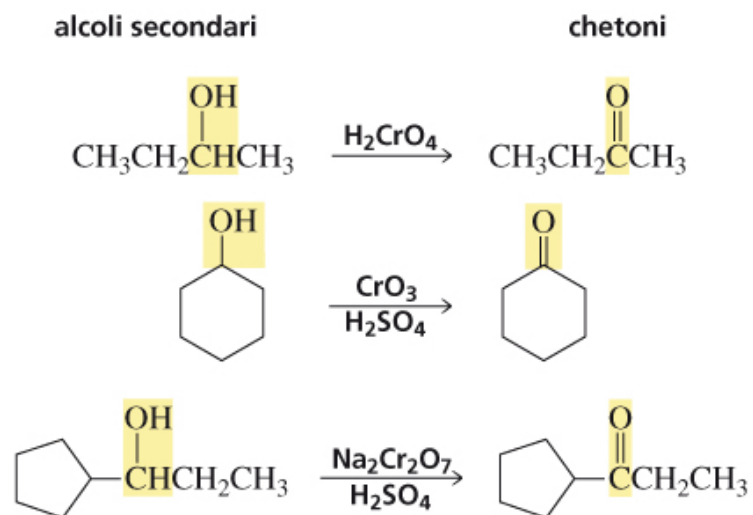
Disidratazione in condizioni più blande usando ossicloruro di fosforo (POCl₃) e piridina (E2):



OSSIDAZIONE



Composti carbonilici ed acidi carbossilici



clorocromato
di piridinio
PCC

L'ossidazione di un alcol secondario con acido cromico o anidride cromica porta alla formazione di un chetone

Gli alcoli primari sono ossidati ad acidi carbossilici e aldeidi.