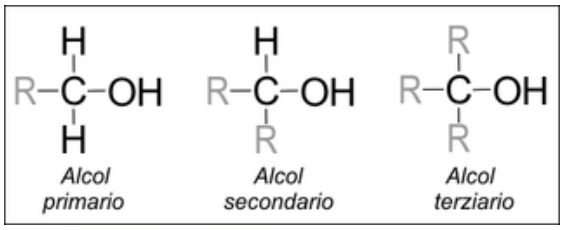
Alcoli

La caratteristica degli alcoli è il gruppo funzionale **–OH** legato all'atomo di carbonio di un radicale alchilico; questo atomo di carbonio deve essere tetragonale, ibridato sp^3. Quando si ha un alcol aromatico, il gruppo –OH non è mai legato a un carbonio dell'anello benzenico, ma sempre a una sua catena laterale.

L'atomo di carbonio può essere primario, secondario o terziario, secondo il numero di radicali a esso legati e questo da' origine a tre tipi di alcoli, detti:



StudentVille

La denominazione degli alcoli termina sempre in **–olo**.

CH3 -OH metanolo (alcool metilico)

CH3-CH2 -OH etanolo (alcool etilico)

CH3-CH2-CH2 -OH propanolo (alcool propilico)

CH3-CH(CH3)-CH2-CH2-OH 3metil butanolo

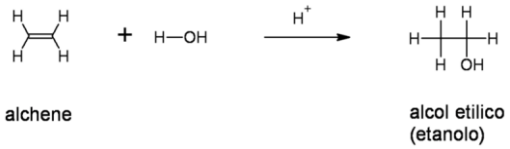
Nel caso di molecole più complesse, la nomenclatura IUPAC prevede che l'alcol sia denominato con la desinenza ***–olo*** preceduta dal nome del corrispondente idrocarburo e preceduta o seguita dal numero che identifica la posizione del gruppo funzionale nella catena idrocarburica. Tale posizione viene calcolata a partire dall'estremità della catena più vicina al gruppo –OH. Nel caso di **alcoli polivalenti**, vale a dire con più gruppi funzionali nella stessa molecola, la nomenclatura IUPAC prevede la desinenza **–diolo**, **-triolo**, **-tetraolo** ecc…

Ad esempio: $OH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$ 1,2- etan – di – olo, meglio noto come glicol etilenico.

(C) 2013 - StudentVille.it - La ripubblicazione senza autorizzazione è vietata

Come si preparano gli alcoli?

- **Idratazione di un alchene** in ambiente acido: la reazione segue la regola di Markovnikov, quindi si forma un alcol secondario:



- **Riduzione di composti carbonilici** (cioè contenenti il gruppo C=O) con idrogeno su catalizzatore di nichel oppure con idruri metallici come $LiAlH_4$ disciolto in etere o l'idruro di boro e sodio $NaBH_4$:

  A. Dalle aldeidi e dagli acidi si ottengono alcoli primari:

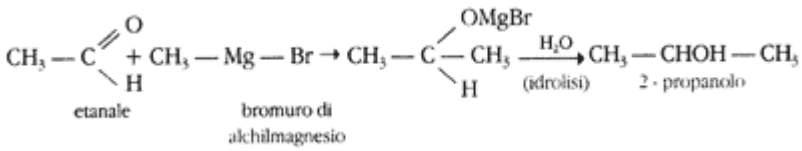
$$\underset{\text{etanale}}{CH_3{-}CHO} + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{etanolo}}{CH_3{-}CH_2OH}$$

$$\underset{\text{propanone}}{CH_3{-}CO{-}CH_3} + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{2-propanolo}}{CH_3{-}CHOH{-}CH_3}$$

  B. Dai chetoni si ottengono invece alcoli secondari.

StudentVille

- **Addizione di reagenti di Grignard ad aldeidi o chetoni:** i reattivi di Grignard **R-MgX** si ottengono trattando con magnesio un alogenuro organico. Il legame tra carbonio e magnesio è fortemente polarizzato e il composto si comporta come un carbanione R- capace di legarsi al carbonio positivo del gruppo C=O:



- **Idrolisi basica di un alogenuro alchilico**

  $CH_3 - Cl + H\text{-}OH \xrightarrow{OH^-} CH_3 - OH + HCl$

  Gli alcoli più semplici, con piccola massa molecolare sono solubili in acqua, perchè l'elettronegatività dell'ossigeno del gruppo alcolico crea legami a idrogeno con le molecole di acqua. Legami a idrogeno si formano pure tra una molecola e l'altra di alcol e di conseguenza gli alcoli hanno un punto di ebollizione molto più elevato di quello di un alcano avente massa molecolare circa uguale.

(C) 2013 - StudentVille.it - La ripubblicazione senza autorizzazione è vietata

Negli alcoli più pesanti, dal butanolo in poi, aventi un radicale alchilico molto grande, prevale l'aspetto idrofobo del radicale, quindi diminuisce fortemente la solubilità in acqua, mentre aumenta quella nei solventi non polari come etere e benzene. Le proprietà chimiche degli alcoli dipendono dalla forte elettronegatività dell'ossigeno non solo nei confronti dell'idrogeno, ma dello stesso carbonio al quale l'ossigeno è legato e quindi alle coppie elettroniche non impegnate situate sull'atomo di ossigeno. Questo comporta due effetti:

- **Rottura etero litica del legame O:H in presenza di metalli alcalini**, per cui un alcol si dissocia in due ioni come avviene per gli acidi inorganici. Gli alcoli si comportano come **acidi molto deboli**. In generale, l'acidità di un alcol terziario è minore di quella di un alcol primario o secondario.
- **Rottura etero litica del legame C:O in ambiente acido,** con formazione di un carbocatione R^+, tanto più stabile quanto più ramificato. In questo casa, l'alcol si comporta come una base di Lewis capace di catturare l'elettrofilo H^+. Queste due reazioni mostrano che gli alcoli sono **anfoteri** e possono comportarsi da acidi o basi, a seconda delle condizioni ambientali.

Le reazioni tipiche degli alcoli sono:

- **Formazione degli alcolati**: dopo la rottura del legame O-H essi reagiscono con i metalli alcalini, anche se in modo meno violento dell'acqua, generando i corrispondenti "Sali" detti **alcolati**:

$$2R\text{-}O\text{-}H + 2\,Na \rightarrow 2R - O^{-}Na^{+} + H_2$$

- **Formazione di eteri a partire dagli alcolati** (sintesi di Williamson): gli alcolati ottenuti possono a loro volta reagire con gli alogenuri alchilici, formando un etere alchilico e l'alogenuro del metallo:

$$R\text{-}O - Na + X\text{-}R' \rightarrow R\text{-}O\text{-}R' + NaX$$

- **Formazione degli alogenuri alchilici:** in presenza di un acido alogenidrico HX, l'alcol cattura H^+ ed elimina acqua formando un carbocatione R^+, che a sua volta può legarsi all'anione X^- dell'acido formando l'alogenuro corrispondente:

$$R\text{-}OH + HX \rightarrow R^+ + H_20 + X^- \rightarrow R\text{-}X + H_2O$$

- **La formazione di alcheni per disidratazione intra-molecolare:** riscaldando a 180^0 l'alcol in presenza di acido solforico concentrato che ha

(C) 2013 - StudentVille.it - La ripubblicazione senza autorizzazione è vietata

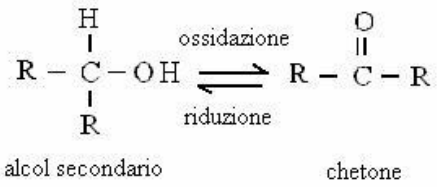
azione disidratante, ogni molecola di alcol perde una molecola di acqua formando un doppio legame.

- **Formazione di eteri per disidratazione intermolecolare:** operando la reazione precedente a temperatura più bassa, la perdita di acqua avviene tra due molecole, in una delle quali si ha la rottura del legame OH e nell'altra rottura del legame CO. I due radicali si uniscono con un ponte di ossigeno, formando un etere.

- **Formazione di esteri per reazione con i cloruri degli acidi organici:** gli acidi organici sono dotati del gruppo funzionale –COOH e i loro cloruri hanno il gruppo cloroacilico –COCl. L'eliminazione di acido cloridrico in presenza di un alcol, porta alla formazione di un estere, caratterizzato dal gruppo funzionale –COOR.

- **Reazioni di ossidazione con formazione di aldeidi, acidi e chetoni:** reazioni caratteristiche degli alcoli primari e secondari sono le ossidazioni a opera di ossidanti energici come il permanganato di potassio $KMnO_4$ o il dicromato sodico $Na_2Cr_2O_7$. Gli alcoli primari si ossidano prima ad aldeidi, poi ad acidi carbossilici. Per ottenere le aldeidi e impedirne l'ulteriore ossidazione ad acidi carbossilici, si può usare come ossidante il **cloro cromato di piridinio** C_6H_5- $N^+CrO_3Cl^-$. Gli alcoli secondari, ossidandosi, danno invece origine a chetoni.

StudentVille



(C) 2013 - StudentVille.it - La ripubblicazione senza autorizzazione è vietata