

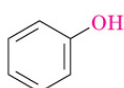
Alcoli, fenoli ed eteri

Alcoli e fenoli

Alcoli:
gruppo ossidrilico legato ad un
carbonio saturo



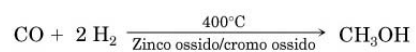
Alcol



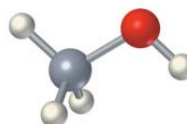
Fenolo

Fenoli:
gruppo ossidrilico legato ad un
anello aromatico

Metanolo



Sintesi industriale

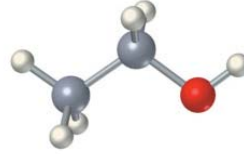


Tossico per l'uomo (<15mL cecità; 100-250mL morte)

Usato come solvente e materiale di partenza per numerosi composti

Alcoli e fenoli

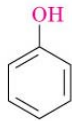
Etanolo: produzione per fermentazione di cereali e zuccheri e purificazione per distillazione



Sintesi industriale

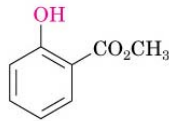
Usato come solvente o intermedio in reazioni chimiche

Fenoli: diffusi in natura e usati a livello industriale



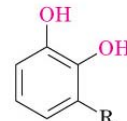
Fenolo
(noto anche come
acido carbolico)

disinfettante



Metil salicilato

aromatizzante



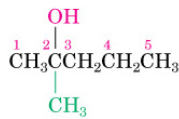
Urushioli

(R = differenti catene alchiliche
ed alcheniliche C₁₅)

allergeni in piante velenose

Alcoli: nomenclatura

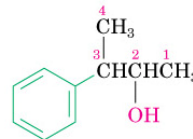
alcano -> alcanolo



2-Metil-2-pentanol

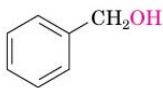


cis-1,4-Cicloesandiolo



3-Fenil-2-butanol

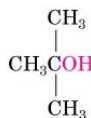
Nomi comuni di alcoli semplici



Alcol benzilico
(Fenil metanolo)



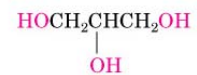
Alcol allilico
(2-Propen-1-olo)



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



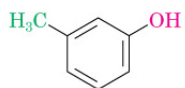
Glicole etilenico
(1,2-Etandiolo)



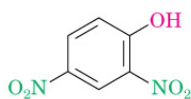
Glicerolo
(1,2,3-Propantriolo)

Fenoli: nomenclatura

Termine fenolo: usato sia per il singolo composto che per l'intera classe



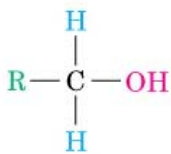
m-Metilfenolo
(m-Cresolo)



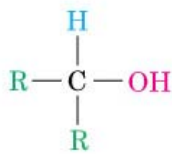
2,4-Dinitrofenolo

qui il composto base è fenolo, non benzene

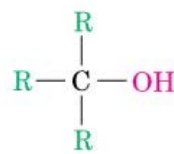
Alcoli: nomenclatura



Alcol primario (1°)



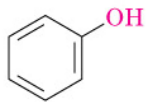
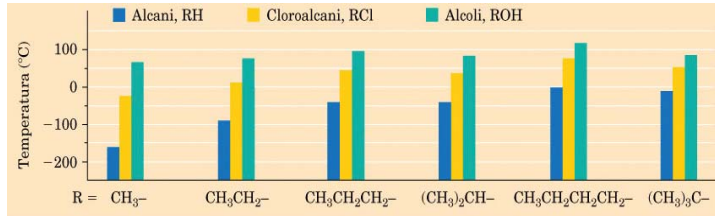
Alcol secondario (2°)



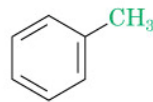
Alcol terziario (3°)

Alcoli e fenoli: proprietà

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



Fenolo: p.e. = 181.7°C

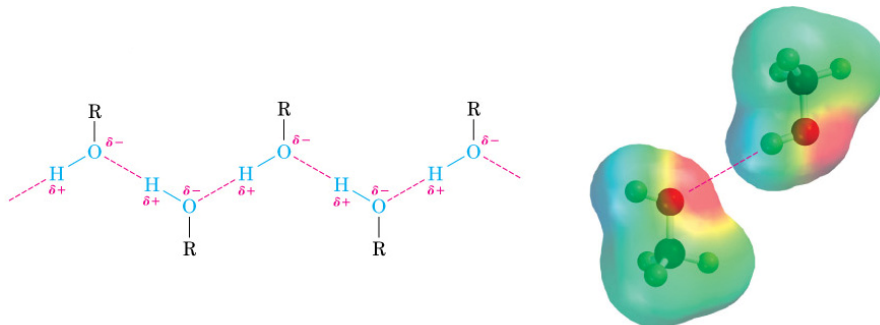


Toluene: p.e. = 110.6°C

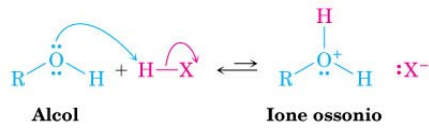
Alcoli e fenoli: proprietà

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.

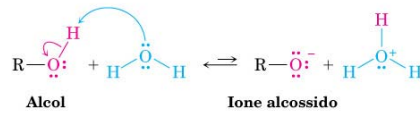
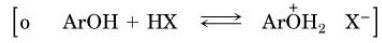
La mappa di potenziale elettrostatico del metanolo mostra chiaramente l'idrogeno del legame O-H polarizzato positivamente (zona blu) e l'ossigeno polarizzato negativamente (zona rossa).



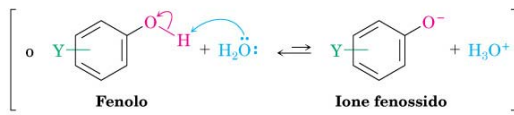
Alcoli e fenoli: proprietà acido-base



Basi deboli

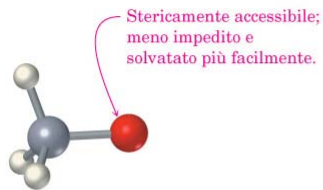


Acidi deboli

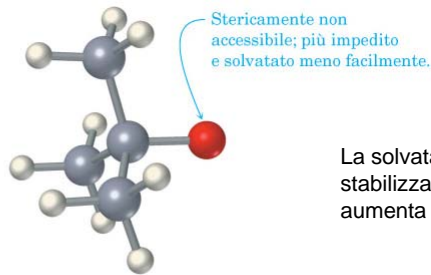


Alcoli e fenoli: proprietà acido-base

Fattori che influenzano l'acidità



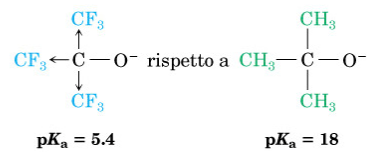
Ione metossido, CH_3O^-
($\text{pK}_a = 15.54$)



Ione *tert*-butossido, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$
($\text{pK}_a = 18.00$)

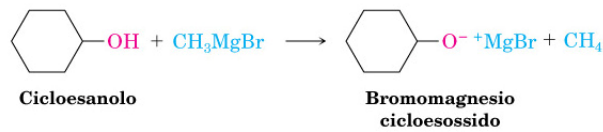
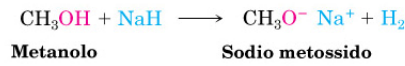
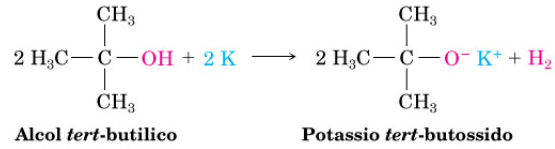
La solvatazione stabilizza gli anioni e aumenta l'acidità

I gruppi elettron-attrattori stabilizzano lo ione alcossido ed abbassano il pK_a



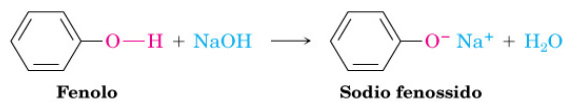
Alcoli e fenoli: proprietà acido-base

Essendo acidi deboli, reagiscono solo con basi forti

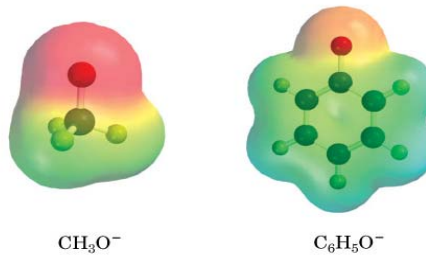
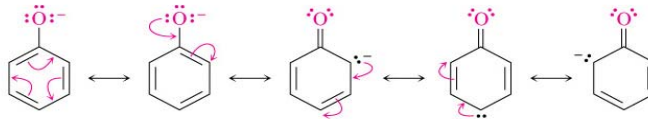


Alcoli e fenoli: proprietà acido-base

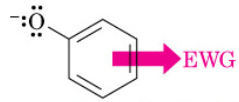
I fenoli sono molto più acidi degli alcoli e reagiscono bene con NaOH
sono solubili in soluzioni alcaline diluite



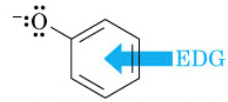
Lo ione fenossido, stabilizzato per risonanza, è più stabile di uno ione alcossido. Le mappe di potenziale elettrostatico mostrano come la carica negativa sia concentrata sull'ossigeno nello ione metossido, mentre sia delocalizzata sull'anello aromatico nel caso dello ione fenossido.



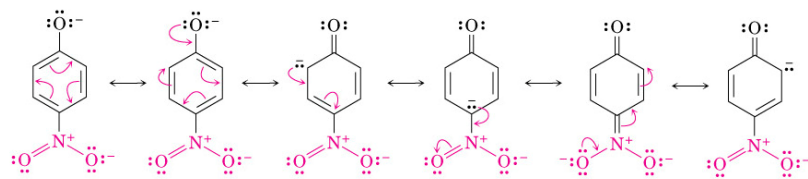
Alcoli e fenoli: proprietà acido-base



I gruppi elettron-attrattori (EWG) stabilizzano lo ione fenossido, determinando così un aumento dell'acidità del fenolo

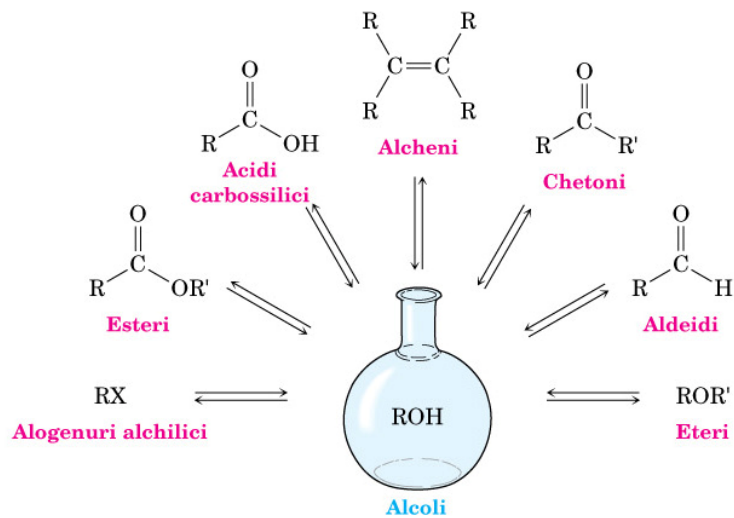


I gruppi elettron-donatori (EDG) destabilizzano lo ione fenossido, determinando così una diminuzione dell'acidità del fenolo



Alcoli: preparazione e reattività

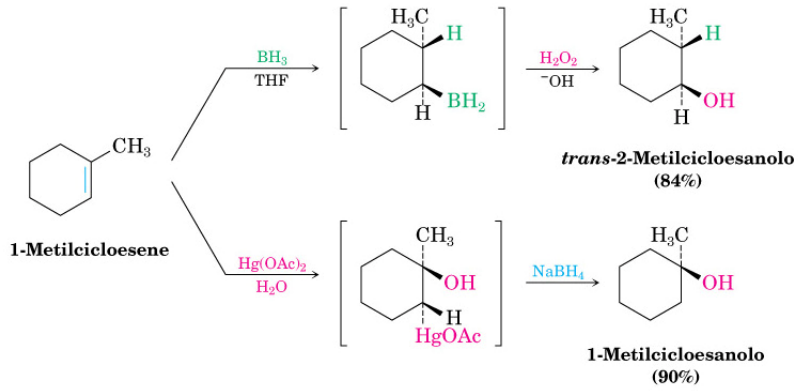
Il ruolo centrale degli alcoli nella chimica organica. Gli alcoli possono essere preparati da, e trasformati in molti composti organici.



Alcoli: preparazione

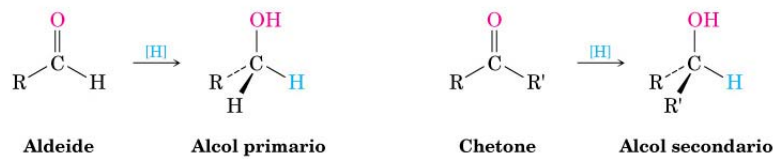
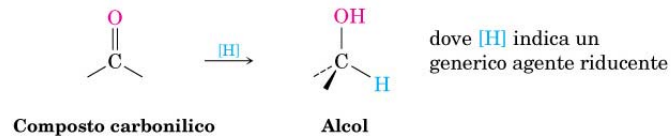
Idratazione degli alcheni

Idratazione diretta con acidi acquosi
oppure con metodi indiretti più blandi:



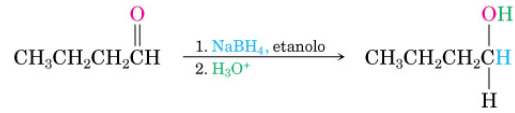
Alcoli: preparazione

Riduzione di composti carbonilici



Alcoli: preparazione

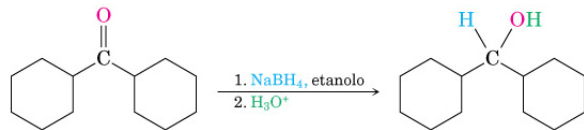
Riduzione di una aldeide



Butanale

1-Butanolo (85%)
(alcol 1°)

Riduzione di un chetone

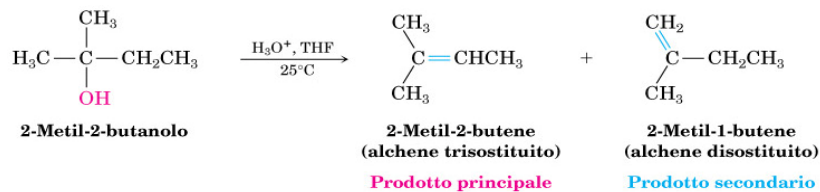
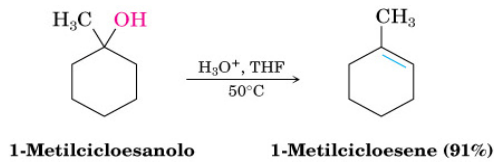
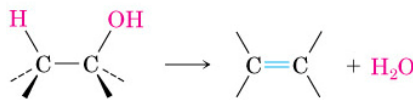


Dicicloesilchetone

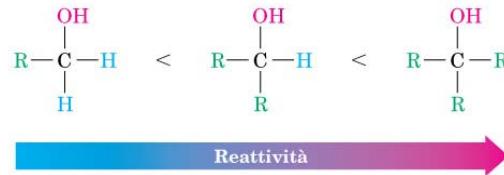
Dicicloesilmetanolo (88%)
(alcol 2°)

Alcoli: disidratazione

Reazione di disidratazione



Alcoli: disidratazione



Alcoli secondari e primari richiedono condizioni più drastiche

Alcoli: disidratazione

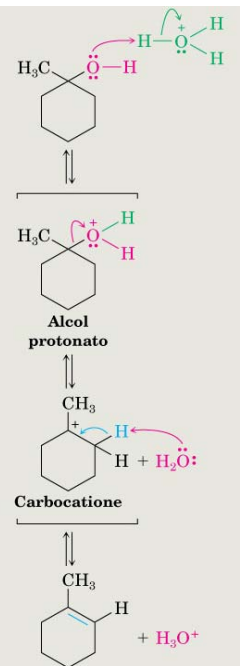
MECCANISMO:
Disidratazione acido-catalizzata di un alcol per formare un alchene. Il processo coinvolto è una reazione di tipo E1 e prevede l'intervento di un carbocatione intermedio.

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).

Si forma l'alchene più stabile ovvero più sostituito



Alcoli: formazione di alogenuri alchilici

MECCANISMO:

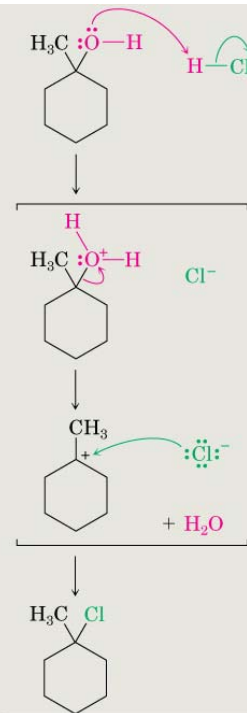
La reazione di un alcol terziario con HCl per dare un cloruro alchilico terziario. Inizialmente l'alcol viene protonato a dare uno ione ossonio che dà luogo ad una reazione di tipo S_N1.

La protonazione dell'ossigeno alcolico per reazione con HCl genera uno ione ossonio che dà quindi luogo ad una reazione S_N1.

La perdita spontanea di acqua conduce ad un carbocatione intermedio...

Terziari più reattivi

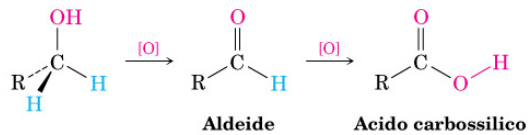
...che reagisce con lo ione cloruro per dare il cloruro alchilico quale prodotto della reazione.



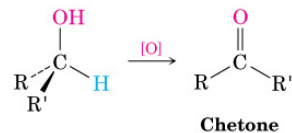
Alcoli: ossidazione



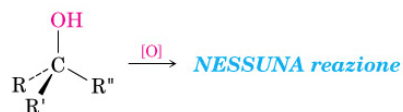
Alcol primario



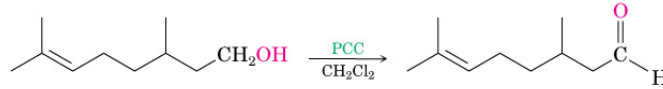
Alcol secondario



Alcol terziario

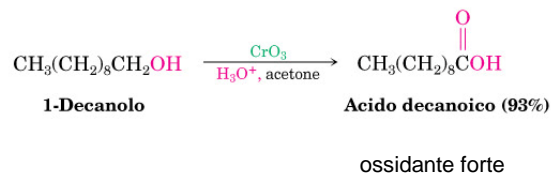
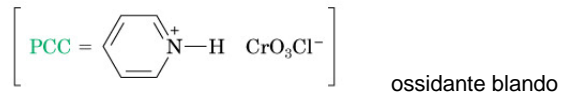


Alcoli: ossidazione



Citronellolo (dall'olio di rose)

Citronellale (82%)



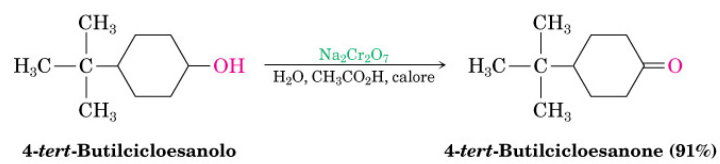
1-Decanolo

Acido decanoico (93%)

ossidante forte

Alcoli: ossidazione

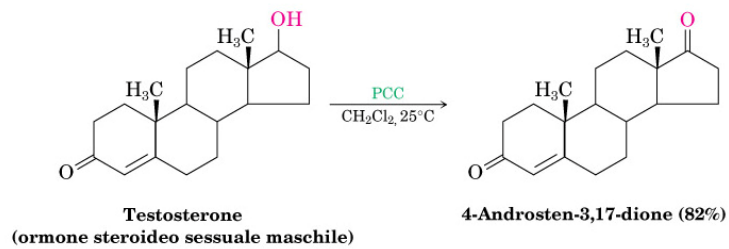
Facile ossidazione di alcoli secondari a chetoni



4-*tert*-Butilcicloesanol

4-*tert*-Butilcicloesanone (91%)

Se l'alcol è più delicato occorrono condizioni blande



Testosterone
(ormone steroideo sessuale maschile)

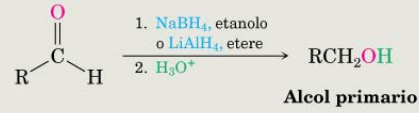
4-Androsten-3,17-dione (82%)

Alcoli e fenoli: sommario

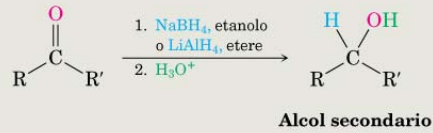
1. Sintesi degli alcoli

(a) Riduzione dei composti carbonilici (Paragrafo 17.5)

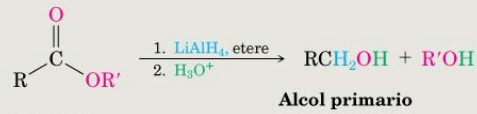
(1) Aldeidi



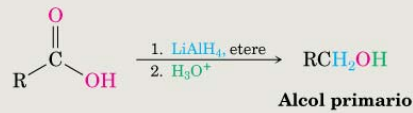
(2) Chetoni



(3) Esteri



(4) Acidi carbossilici



Alcoli e fenoli: sommario

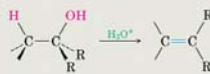
2. Reazioni degli alcoli

(a) Acidità (Paragrafo 17.3)



(b) Disidratazione (paragrafo 17.7)

(1) Alcoli terziari



(2) Alcoli secondari e terziari



(c) Ossidazione (Paragrafo 17.8)

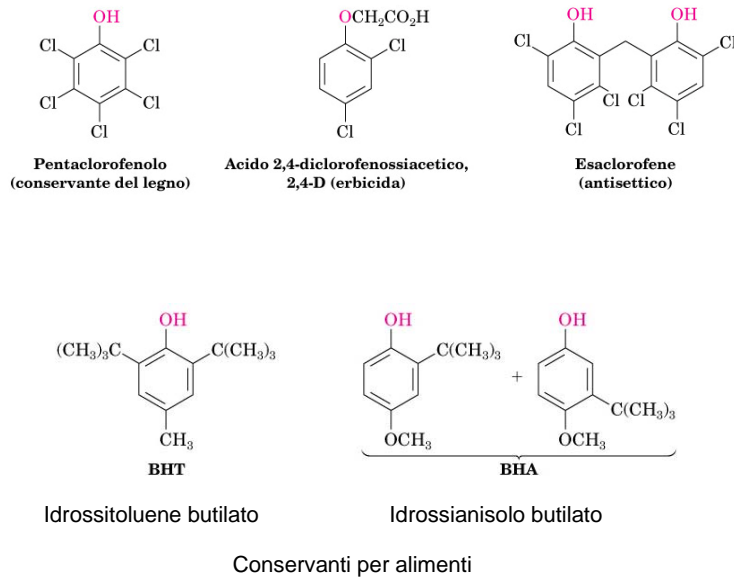
(1) Alcoli primari



(2) Alcoli secondari

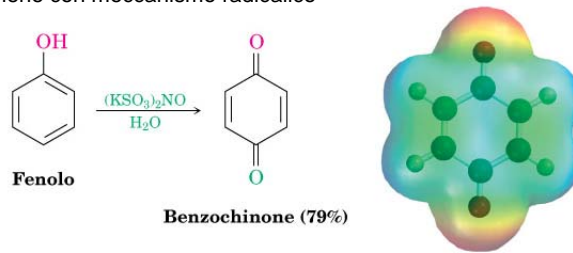


Fenoli: derivati

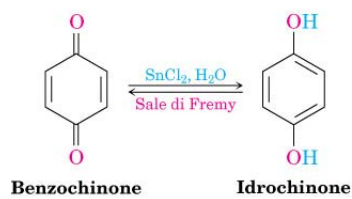


Fenoli: ossidazione

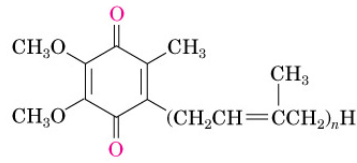
Ossidazione avviene con meccanismo radicalico



Composti usati come agenti redox: facilmente ossidabili e riducibili



Fenoli: ossidazione

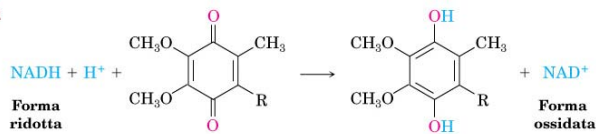


Ubichinoni ($n = 1-10$)

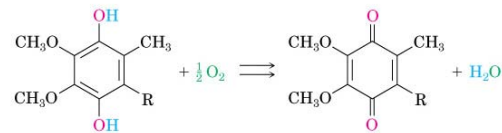
Coenzimi Q: ossidanti biologici

Importanti per il funzionamento delle cellule

STADIO 1



STADIO 2



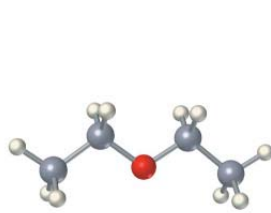
NADH: riducente biologico



Reazione che libera energia

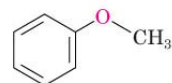
Eteri, tioli e solfuri

Eteri: due gruppi organici legati allo stesso atomo di ossigeno



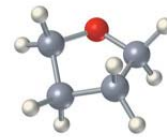
Dietil etere

Anestetico
e solvente



Anisolo
(Fenil metil etere)

Industria profumi



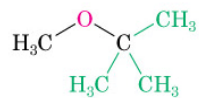
Tetraidrofurano
(etere ciclico)

solvente

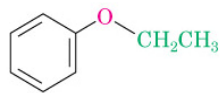
Stabili, poco reattivi, ma possono dar luogo a perossidi che sono esplosivi

Eteri: nomenclatura

Composti semplici: alchil1-alchil2-etero

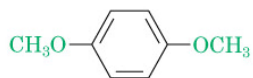


tert-Butil metil etere

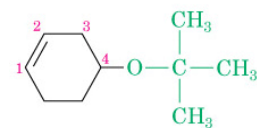


Etil fenil etere

In presenza di altri gruppi funzionali si denominano come sostituenti alcossilici

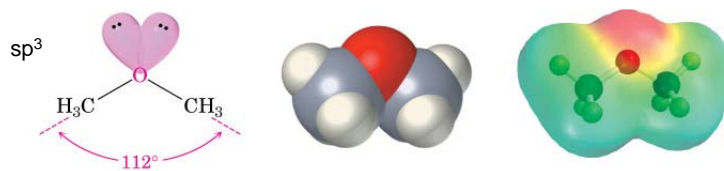


p-Dimetossi benzene



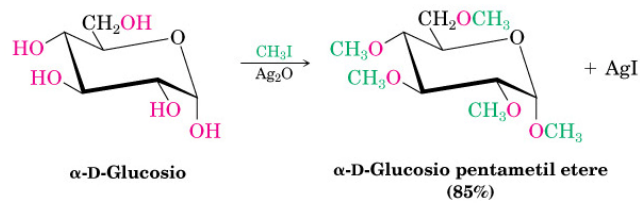
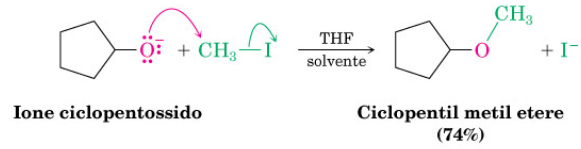
4-tert-Butossi-1-cicloesene

Eteri: proprietà



Hanno momento dipolare e perciò punti di ebollizione più alti dei rispettivi alcani

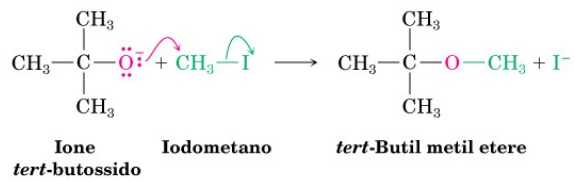
Eteri: preparazione



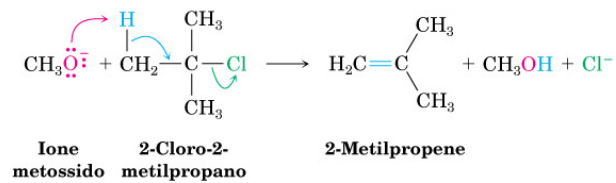
Eteri: preparazione

Alcossido sostituito con alogenuro poco sostituito

Reazione S_N2

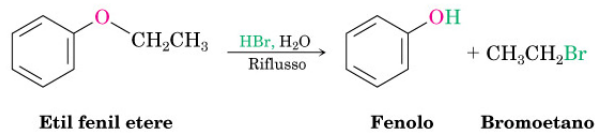
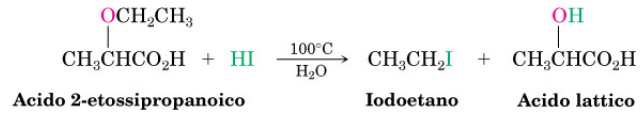


Reazione E2

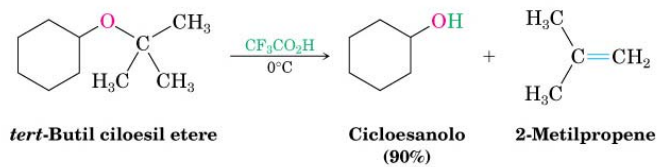
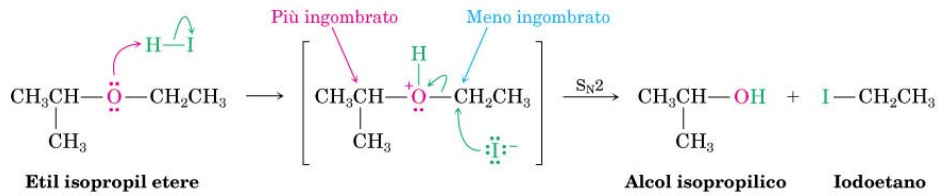


Eteri: reattività

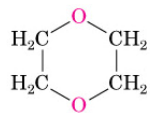
Subiscono scissione ad opera di acidi forti



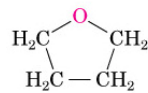
Eteri: reattività



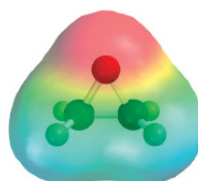
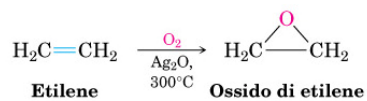
Eteri ciclici: epossidi



1,4-Diossano



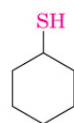
Tetraidrofurano



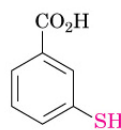
Tioli e solfuri



Etantiolo



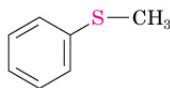
Cicloesantiolo



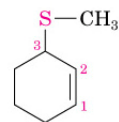
Acido *m*-mercaptobenzoico



Dimetil solfuro



Metil fenil solfuro



3-(Metiltio)cicloesene