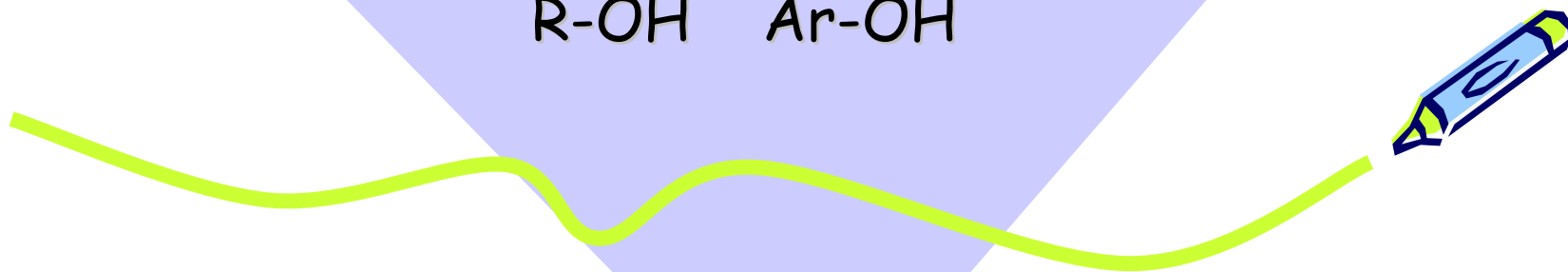


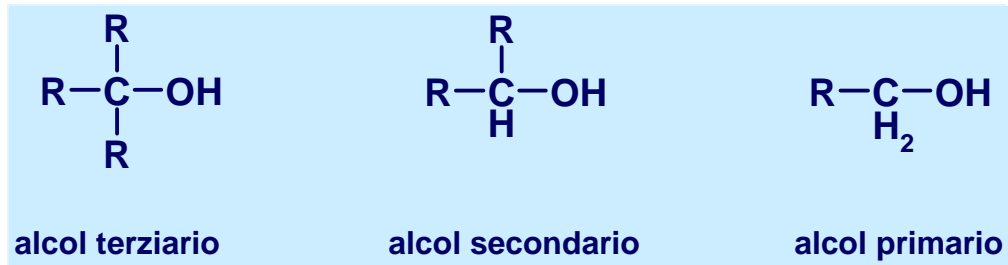
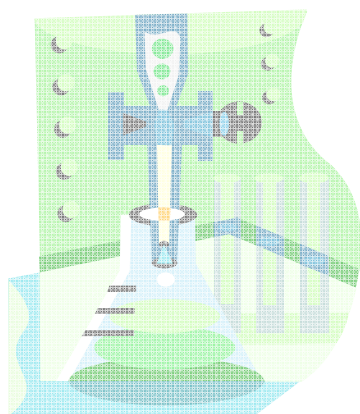
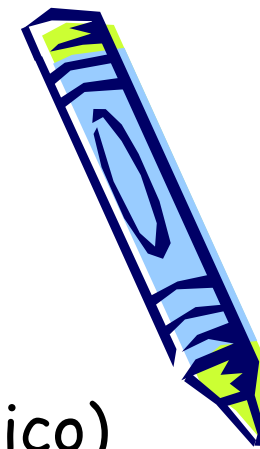
COMPOSTI OSSIGENATI

Alcoli e Fenoli
R-OH Ar-OH

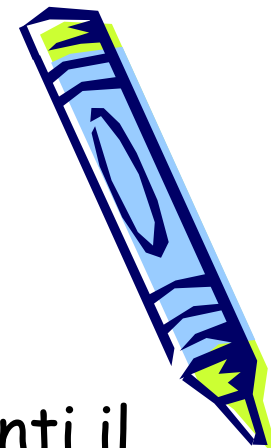


Alcoli

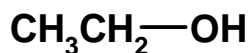
- I composti contenenti un gruppo -OH (ossidrile) legato covalentemente ad un gruppo alchilico sono chiamati **alcoli**.
- Il simbolo generale per un alcol è R-OH
- Anche per gli alcoli si usa la denominazione metilico, primario, secondario e terziario a seconda del tipo di atomo di carbonio legato al gruppo ossidrile



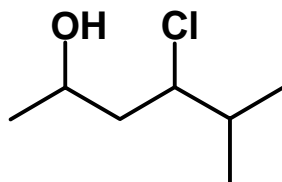
Nomenclatura



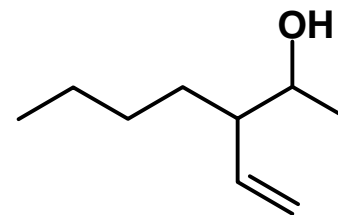
- Nella nomenclatura IUPAC i composti contenenti il gruppo -OH prendono la desinenza **-olo**.



1-etanolo
Alcol etilico



4-cloro-5-metil-2-esanolo

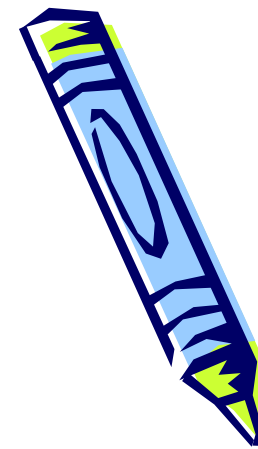


3-vinil-2-eptanolo

- La nomenclatura comune identifica i più semplici come **alcol alchilici**
- Il gruppo -OH come sostituente viene chiamato **idrossi-**

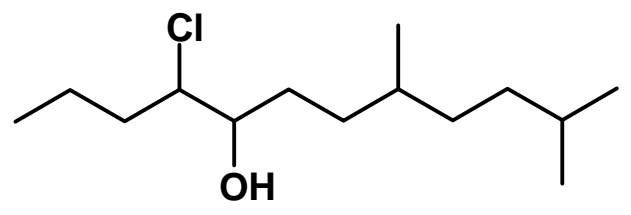
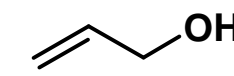


Nomenclatura

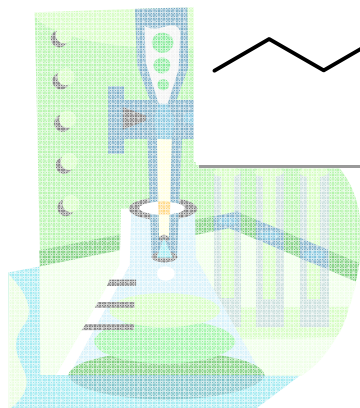


- La localizzazione del gruppo -OH ha la precedenza sui gruppi alchilici, sugli alogeni e sul doppio legame per numerare la catena base.

2-propen-1-olo
Alcol allilico

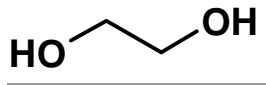


4-cloro-8,11-dimetil-5-dodecanolo

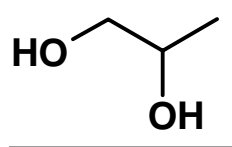


Nomenclatura

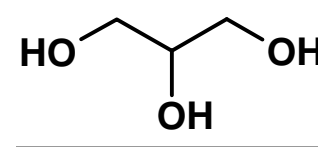
- I composti che contengono più gruppi -OH sono detti **polioli** o **glicoli**



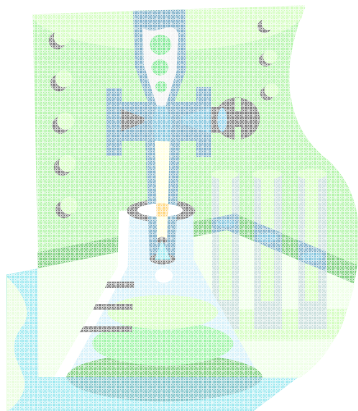
1,2-etandiolo
glicole etilenico



1,2-propandiolo
glicole propilenico

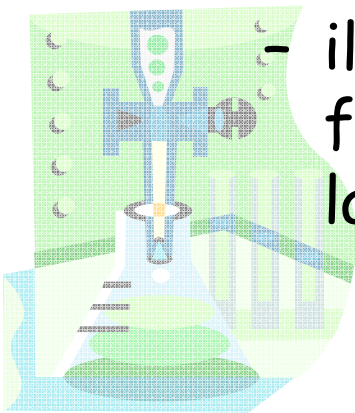


1,2,3-propantriolo
Glicerolo, glicerina



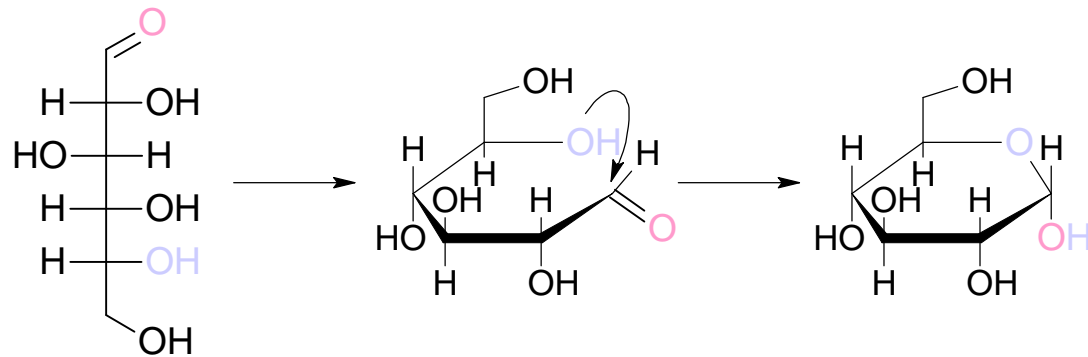
Usi

- Gli alcoli sono largamente diffusi in natura ed hanno numerose applicazioni.
- Gli alcoli più semplici sono il metanolo e l'etanolo:
 - il primo è tossico per l'uomo e viene usato come solvente o come reagente per la sintesi industriale di numerosi composti;
 - il secondo può essere prodotto per fermentazione dei cereali e degli zuccheri ed è largamente usato a scopo alimentare.

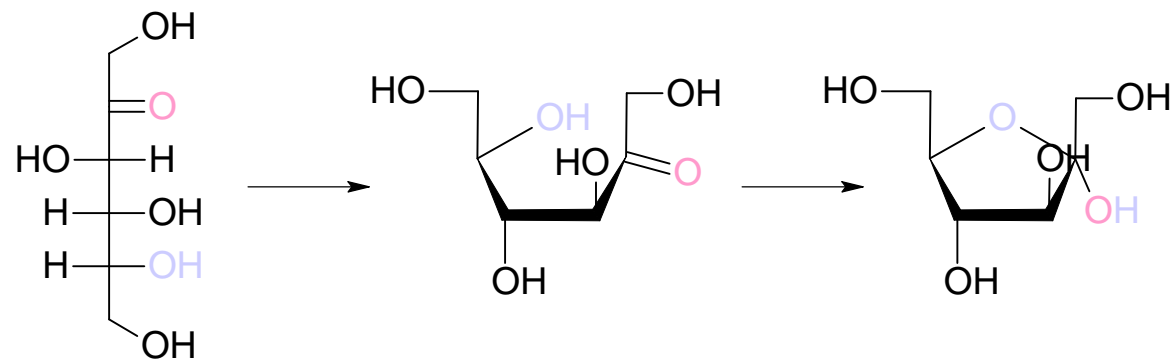


Polioli

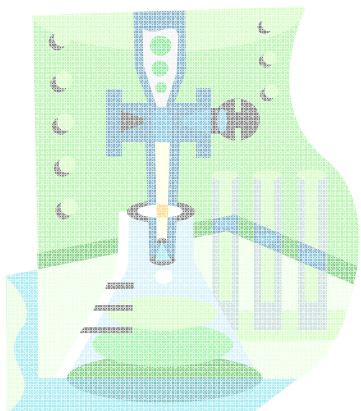
- Gli zuccheri sono esempi di polioli



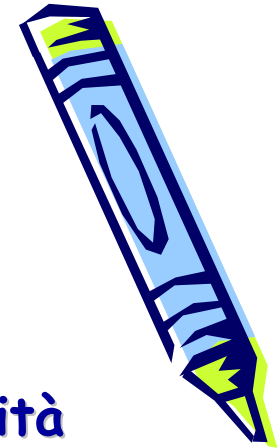
Glucosio



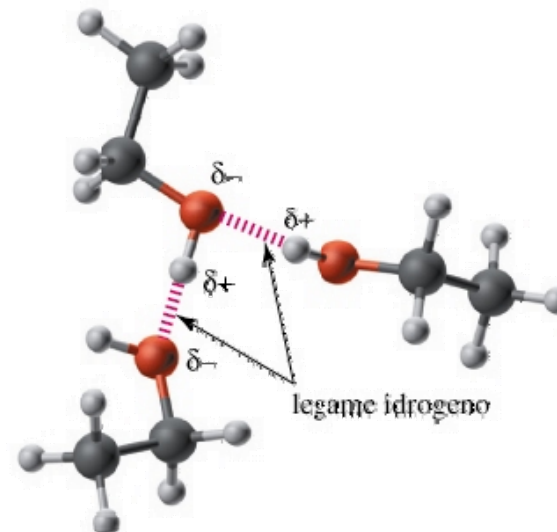
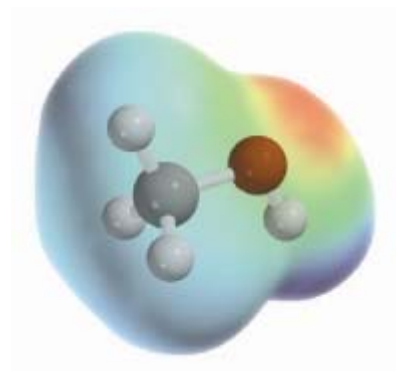
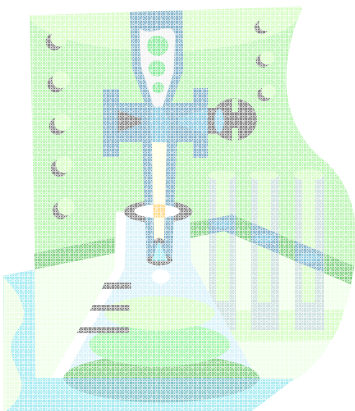
Fruttosio



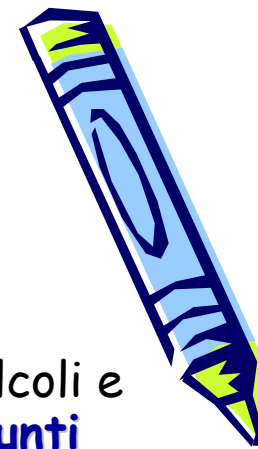
Proprietà fisiche



- La più importante proprietà fisica degli alcoli è la **polarità** dei loro gruppi -OH che rendono polare l'intera molecola.
- A causa della polarità e della struttura del gruppo -OH, inoltre gli alcoli possono formare tra di loro dei **legami idrogeno**
- Essi inoltre possono formare legami idrogeno anche con le molecole di **acqua**



Proprietà fisiche



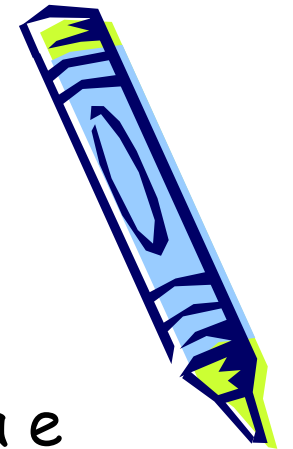
- Confrontando i punti di ebollizione e le solubilità in acqua di alcoli e alcani con pesi molecolari simili, si nota che gli alcoli hanno i **punti di ebollizione** più alti e sono i più **solubili in acqua**.
- La presenza di più gruppi ossidrilici in una molecola aumenta ulteriormente l'importanza dei legami idrogeno e quindi il punto di ebollizione.

Punti di ebollizione e solubilità in acqua di cinque gruppi di alcani e alcoli con pesi molecolari simili

Formula di struttura	Nome	Peso molecolare	p.e. (°C)	Solubilità in acqua
CH ₃ OH	metanolo	32	65	infinita
CH ₃ CH ₃	etano	30	-89	insolubile
CH ₃ CH ₂ OH	etanolo	46	78	infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₃	propano	44	-42	insolubile
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	1-propanolo	60	97	infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	butano	58	0	insolubile
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1-butanolo	74	117	8 g/100 g
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	pentano	72	36	insolubile
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1-pentanolo	88	138	2.3 g/100 g
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1,4-butandiolo	90	230	infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	esano	86	69	insolubile

All' **aumentare del peso molecolare**, le proprietà fisiche degli alcoli diventano più simili a quelle degli idrocarburi di pari peso molecolare. Gli alcoli a più alto peso molecolare sono molto meno solubili in acqua a causa dell'aumento di dimensione della parte idrocarburica della molecola.

Acidità



- L'**acidità** degli alcoli è simile a quella dell'acqua e ciò significa che in acqua essi **non** sono dissociati.



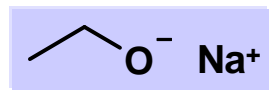
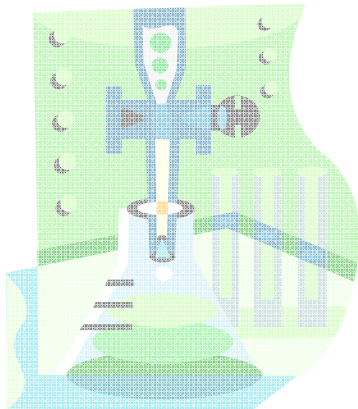
- Essi non sono sufficientemente acidi da reagire con basi deboli come il bicarbonato di sodio o il carbonato di sodio e reagiscono poco con basi forti come l'NaOH.
- Come l'acqua, gli alcoli reagiscono invece con Li, Na, K, Mg e altri metalli attivi per liberare idrogeno e formare alcossidi metallici.



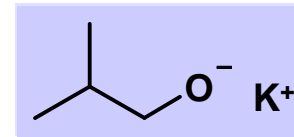
Acidità



- Il nome dello **ione alcossido** che si forma dalla dissociazione di un alcol è formato da un prefisso che descrive il residuo alchilico seguito dal suffisso **-ossido**.
- Nel nome globale dei **sali degli alcoli**, si indica prima l'anione e poi si specifica il catione (come per i sali inorganici).



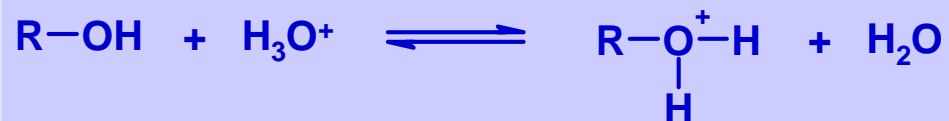
Etossido di sodio



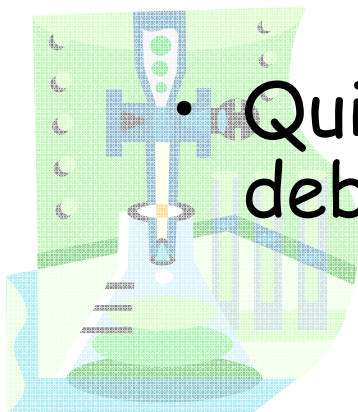
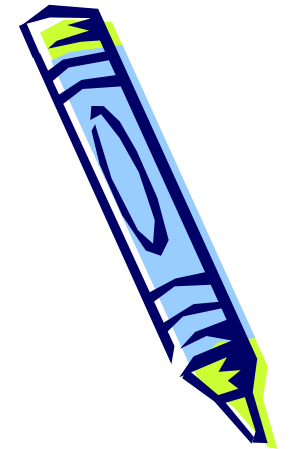
2-metilpropanossido di potassio

Basicità

- In presenza di acidi forti, l'atomo di ossigeno di un alcol si comporta come una base debole in virtù dei doppietti elettronici che possiede e strappa un protone all'acido, formando uno ione ossonio:

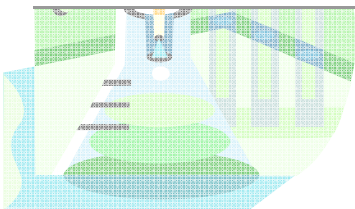
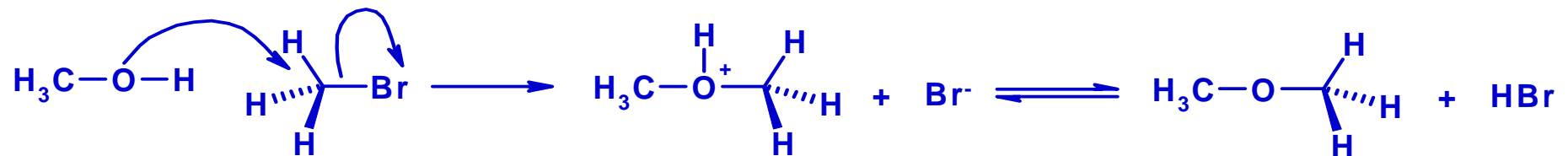


- Quindi, gli alcoli possono agire sia da acidi deboli che da basi deboli.



Nucleofilicità

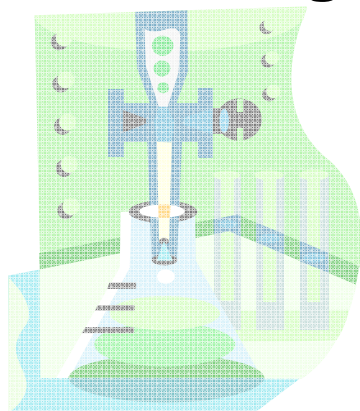
- Per lo stesso motivo possono reagire come nucleofili nei confronti di substrati elettrofili (ad esempio nelle sostituzioni nucleofile alchiliche o aciliche o nelle addizioni nucleofile)



Sostituzione Nucleofila



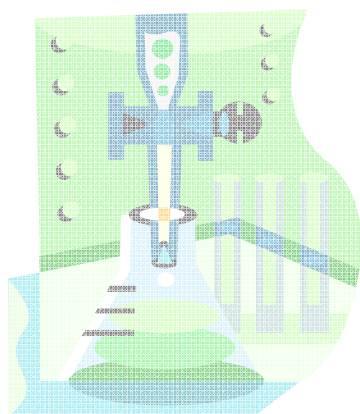
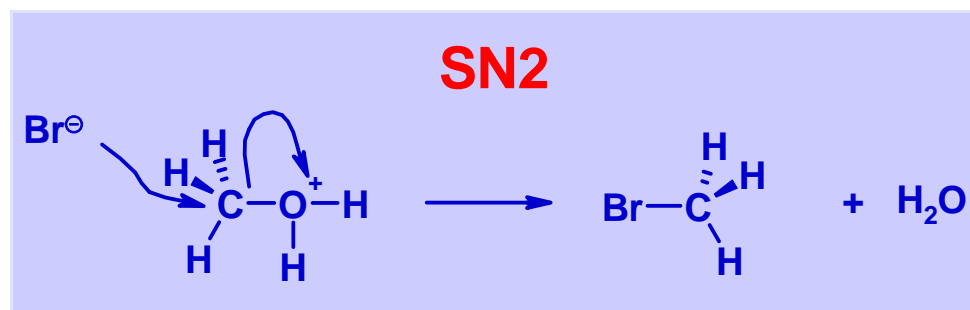
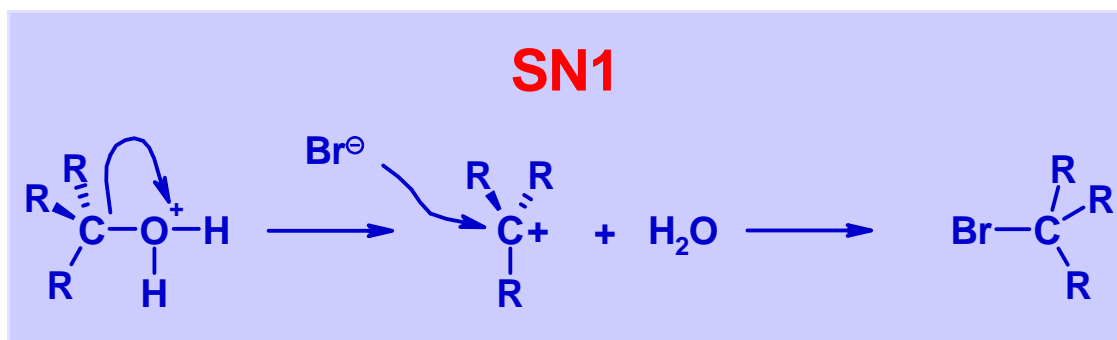
- In virtù della polarizzazione del legame $\delta^+ \text{C}-\text{O} \delta^-$ dovuta alla maggior elettronegatività dell'ossigeno, possono subire l'attacco di un nucleofilo subendo una sostituzione, soprattutto in presenza di acidi che protonano l'ossigeno e rendono il gruppo OH un miglior gruppo uscente



Sostituzione Nucleofila

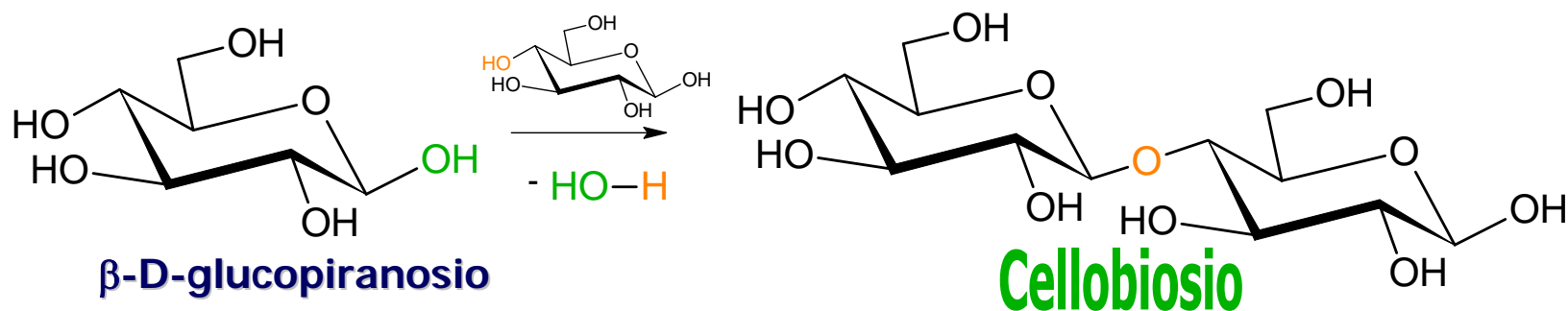


- La sostituzione può avvenire con meccanismo SN1 o SN2 a seconda delle caratteristiche del substrato e delle condizioni di reazione.



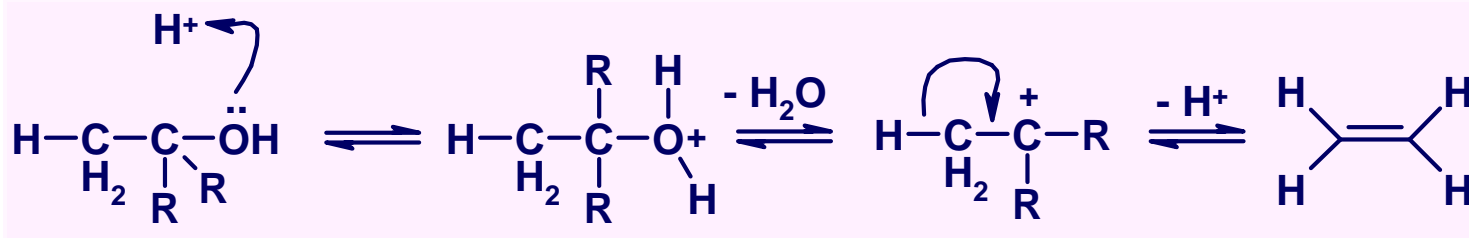
Esempio

- La formazione di disaccaridi e di polisaccaridi è una reazione di S_N su un atomo di C sia alcolico che eterico di uno zucchero da parte di un gruppo alcolico presente su un'altra molecola di zucchero con formazione di un etere particolare che viene detto acetale.

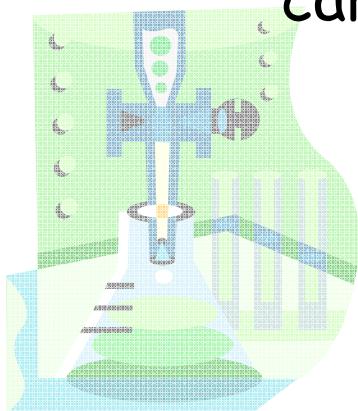


Disidratazione degli alcoli

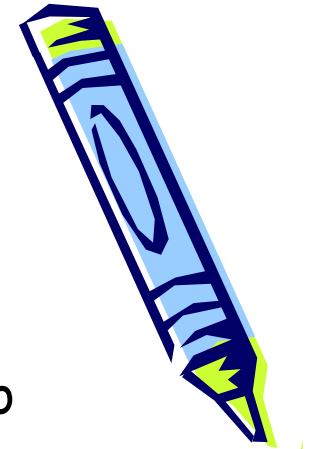
- Catalizzata dagli acidi come H_2SO_4



- La reazione è una reazione di eliminazione che procede con meccanismo E1 con formazione di un carbocatione intermedio



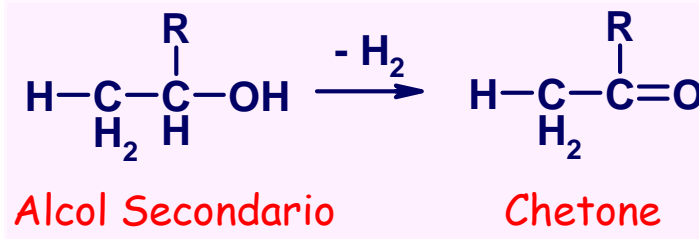
Ossidazione



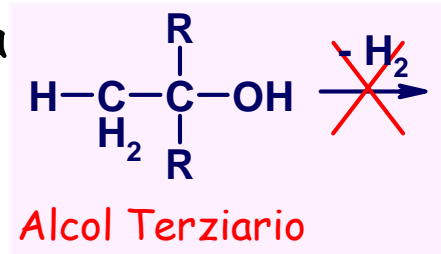
- Un alcol primario può essere ossidato ad aldeide o acido carbossilico, a seconda delle condizioni di reazione.



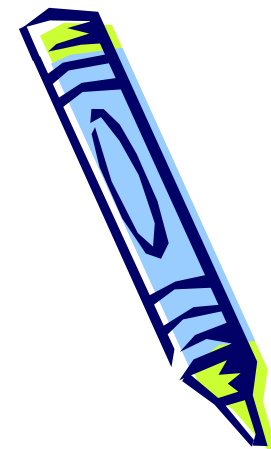
- Gli alcoli secondari sono ossidati a chetoni.



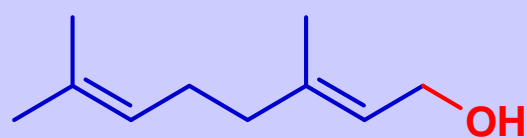
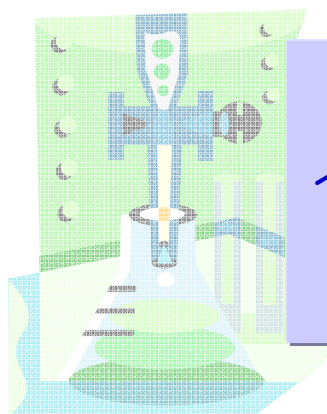
- Gli alcoli terziari non subiscono ossida



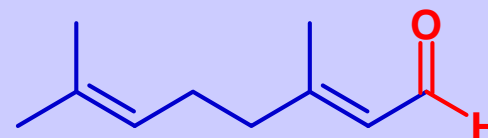
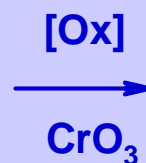
Ossidazione



- Per l'ossidazione di un alcol primario ad aldeide si usa anidride cromica in HCl acquoso e piridina.
- Questo reattivo non solo è molto selettivo per l'ossidazione di **alcoli primari** ad **aldeidi**, ma ha anche scarso effetto sui doppi legami carbonio-carbonio e altri gruppi funzionali facilmente ossidabili.



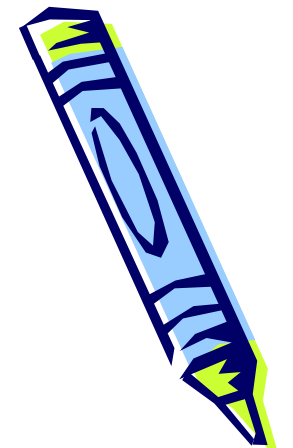
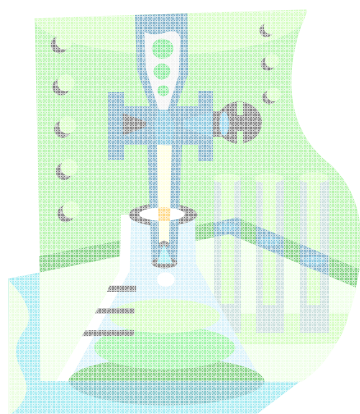
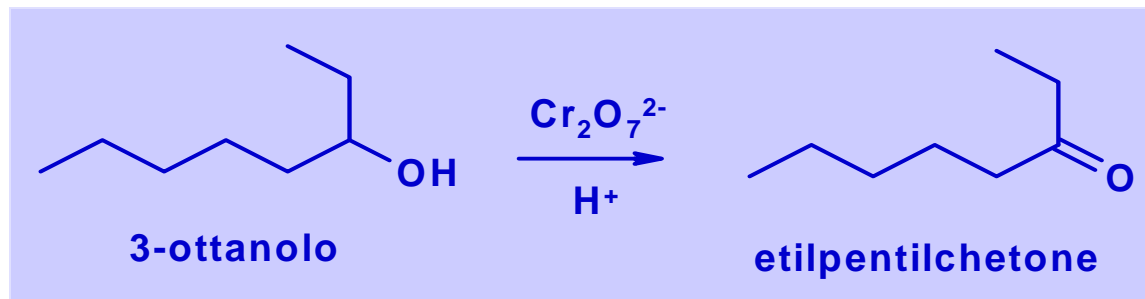
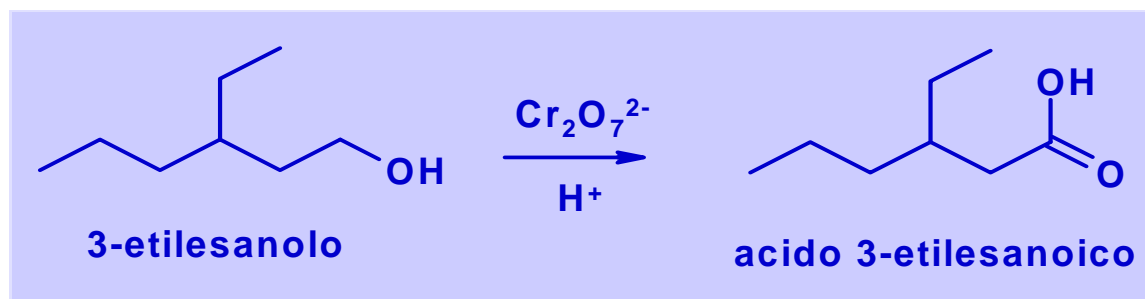
Geraniolo



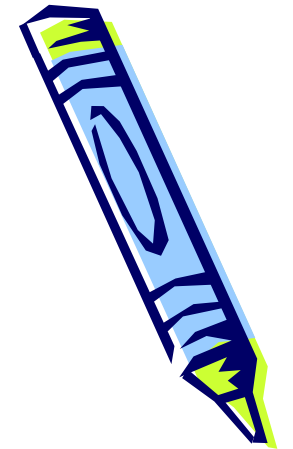
Geraniale

Ossidazione

- Il reagente più comunemente utilizzato in laboratorio per l'ossidazione di alcoli primari ad acidi carbossilici e di alcoli secondari a chetoni è il **dicromato di potassio** in ambiente acido per **acido solforico**.



Test dell'alcol

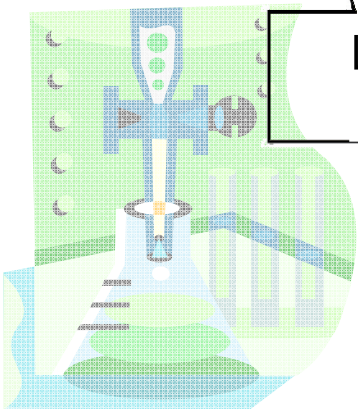


Tubo di vetro contenente
dicromato di sodio e acido
solforico su particelle di silice

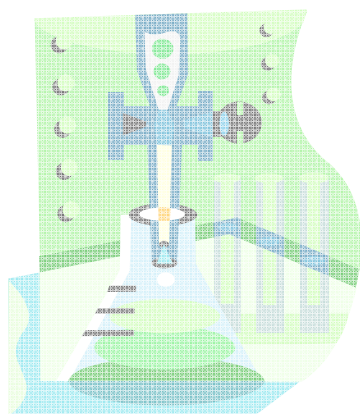
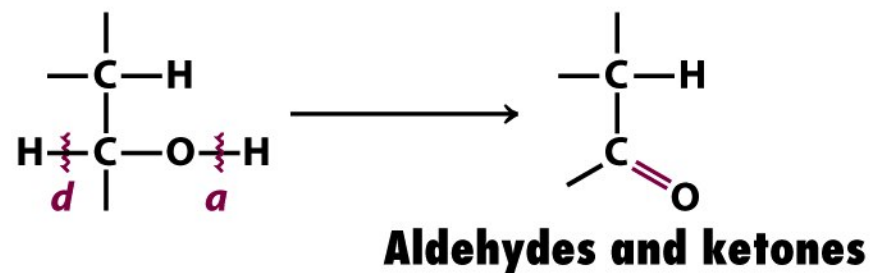
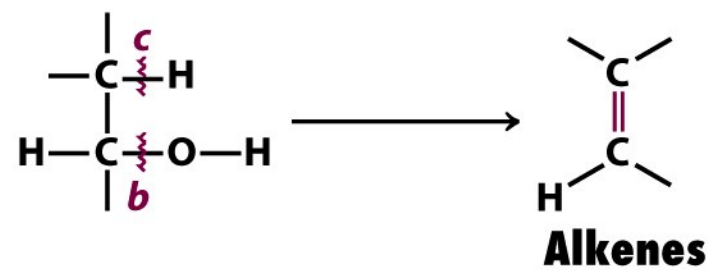
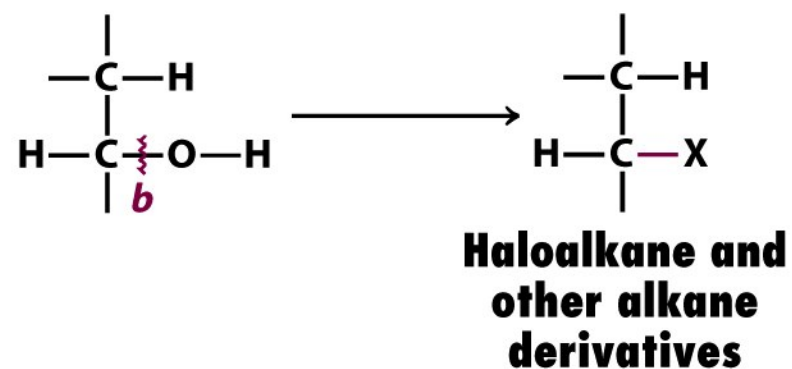
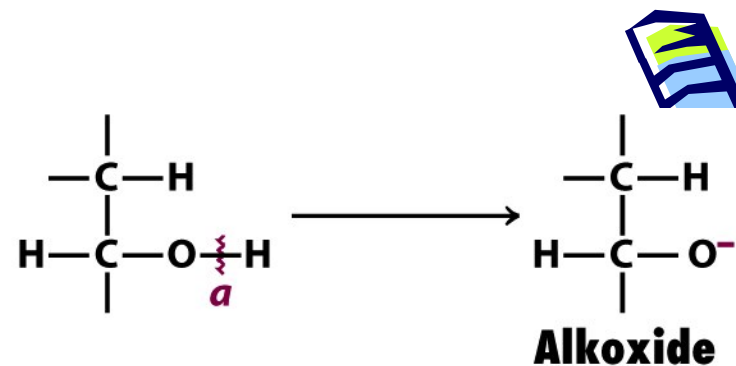


L'individuo soffia
nel boccaglio

Quando l'individuo soffia nel tubo
il pallone si gonfia

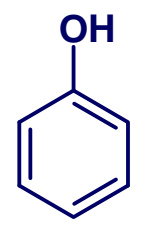


Reattività

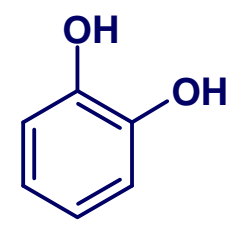


FENOLI

- I fenoli sono gli equivalenti aromatici degli alcoli.



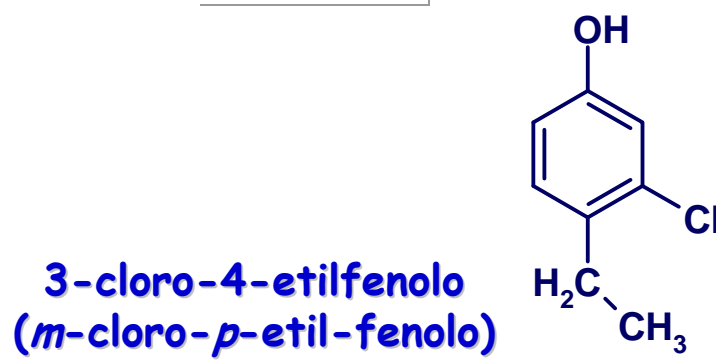
Fenolo
(idrossibenzene)



Catecolo
(1,2-diidrossibenzene)

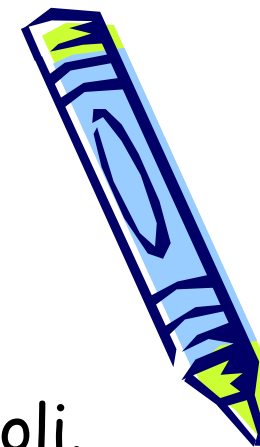


p-cresolo
(*p*-metilfenolo)



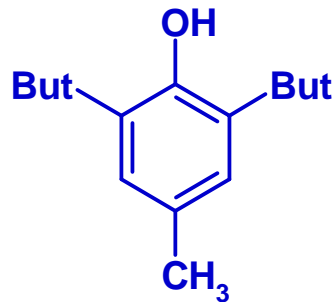
3-cloro-4-etilfenolo
(*m*-cloro-*p*-etil-fenolo)

- Essi sono raggruppati come una classe separata di composti poiché le loro proprietà chimiche sono abbastanza differenti da quelle degli alcoli.

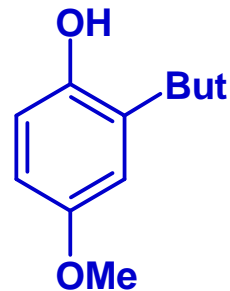


Usi

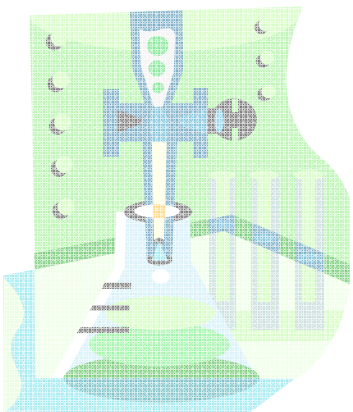
- Il fenolo viene utilizzato nella produzione di resine e collanti e per la produzione di BHT e BHA che sono additivi conservanti per prodotti alimentari



BHT (butilidrossitoluene)



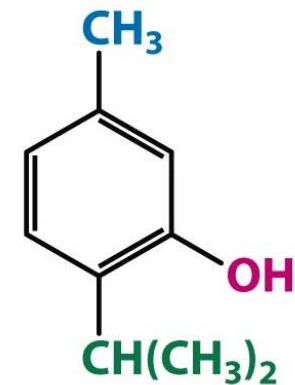
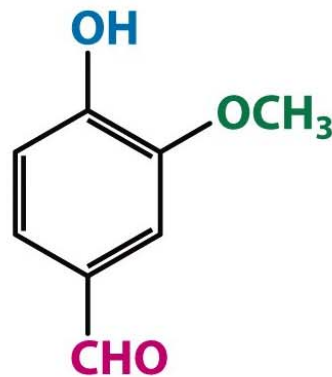
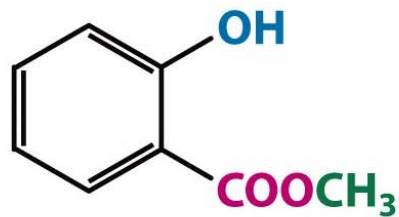
BHA (butilidrossianisolo)



Esempi di fenoli naturali



4-idrossi-3-metossibenzaldeide
(vanillina)



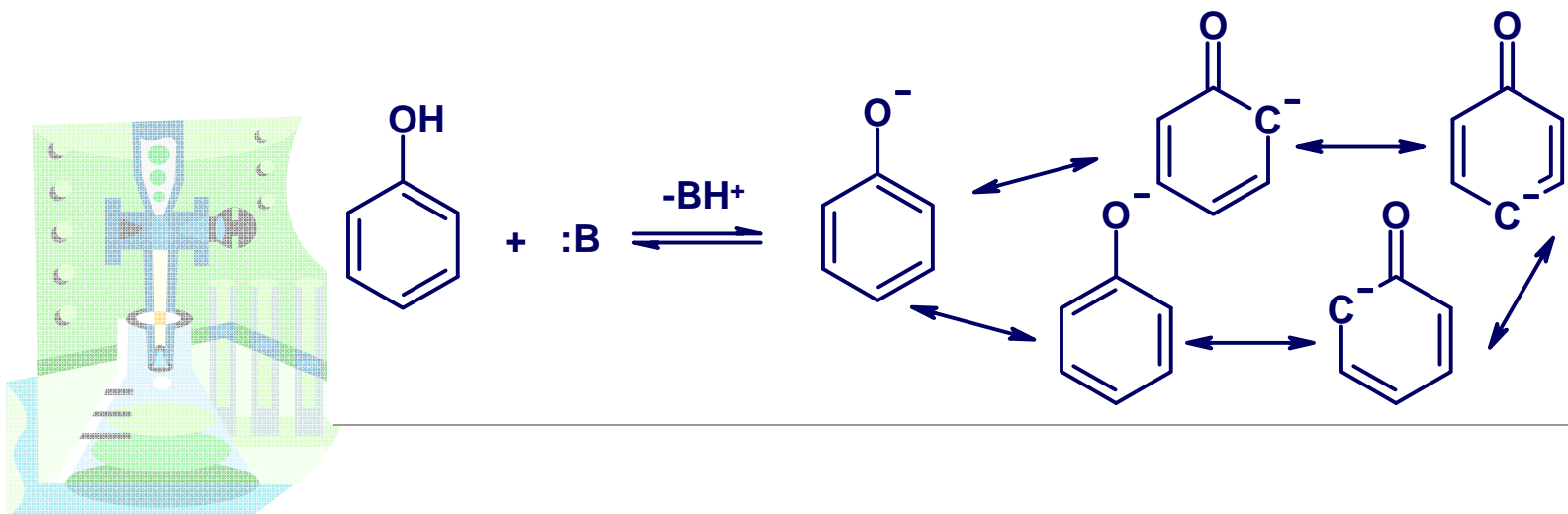
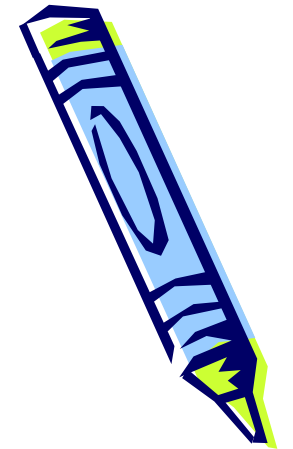
2-idrossibenzoato di metile
(salicilato di metile)

5-metil-2-(1-metiletil)fenolo
(timolo)



Acidità

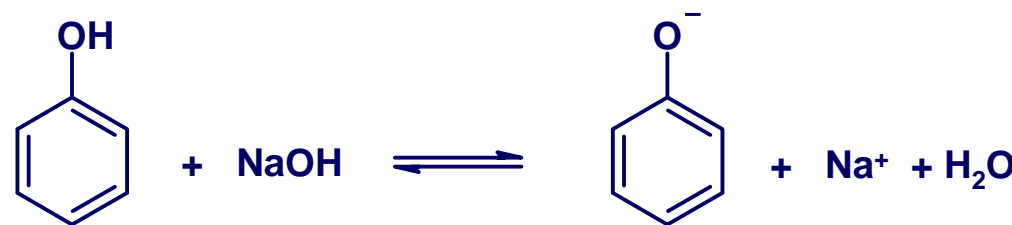
- I fenoli sono significativamente più acidi degli alcoli ($pK_a \approx 10$).
- La maggiore acidità dei fenoli rispetto a quella degli alcoli deriva dalla maggiore stabilizzazione dello **ione fenossido** rispetto all'etossido.
- La carica negativa sullo ione fenossido è delocalizzata per risonanza.



Acidità



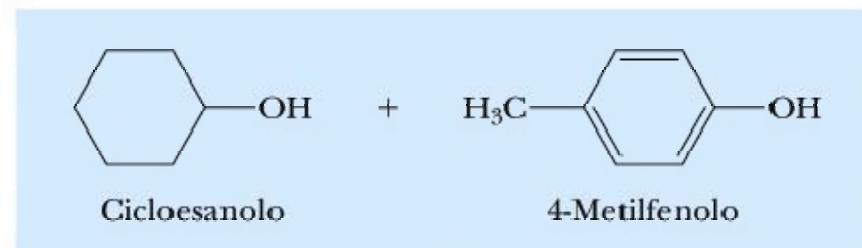
- I fenoli sono comunque acidi deboli e reagiscono solo con le basi forti, come NaOH, per formare sali solubili in acqua.



- La maggioranza dei fenoli non reagisce con basi più deboli come il bicarbonato di sodio; essi non si dissolvono in bicarbonato di sodio acquoso.
- Il fatto che i fenoli siano acidi deboli, mentre gli alcoli no, fornisce un metodo molto conveniente per separare i fenoli dagli alcoli insolubili in acqua.



Separazione alcoli-fenoli



sciogli in etere dietilico

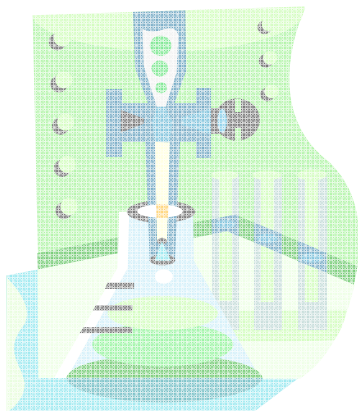
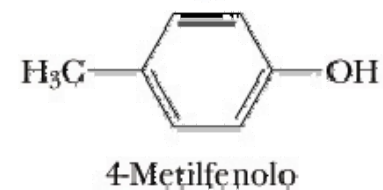
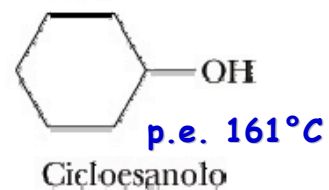
mescola con 0.1 M NaOH

Strato etero
contenente il
cicloesano

Strato acquoso
contenente il
4-metilfenossido di sodio

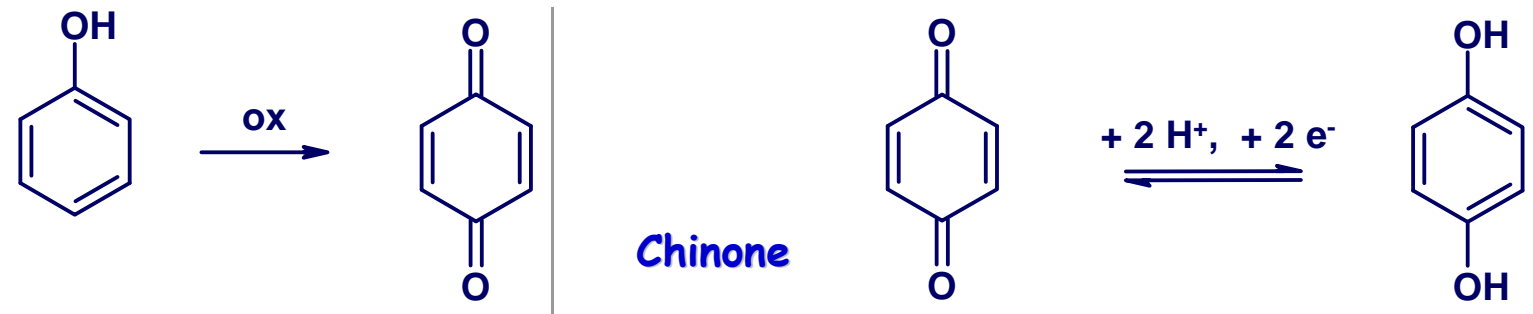
distilla l'etere
p.e. 35°C

acidifica con 0.1 M HCl

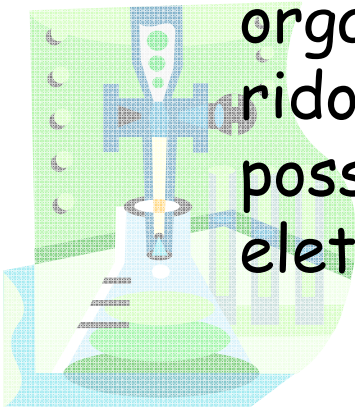
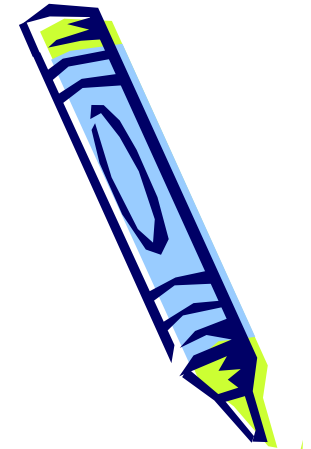


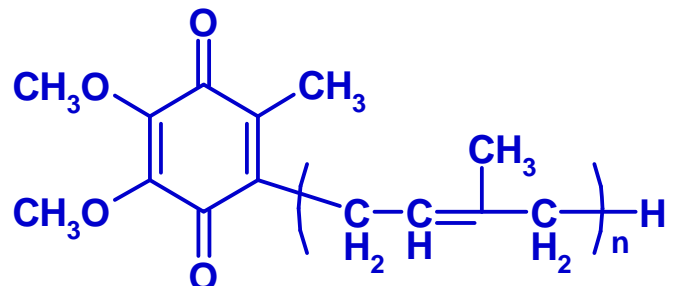
Ossidazione

- Per ossidazione spinta i fenoli vengono trasformati in **chinoni**.



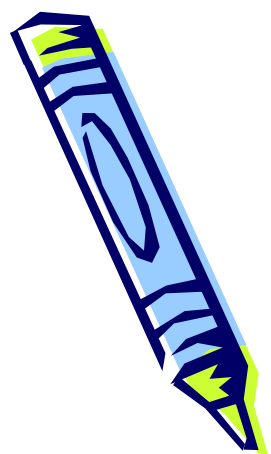
- I chinoni costituiscono una classe di composti organici molto importanti in quanto possono essere ridotti **reversibilmente** a **idrochinoni** e quindi possono funzionare come trasportatori di elettroni.



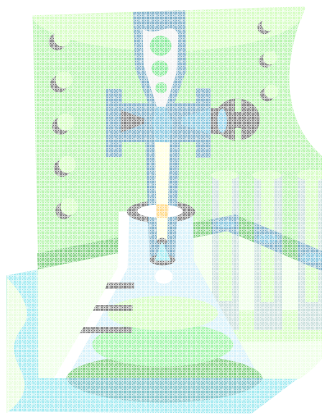
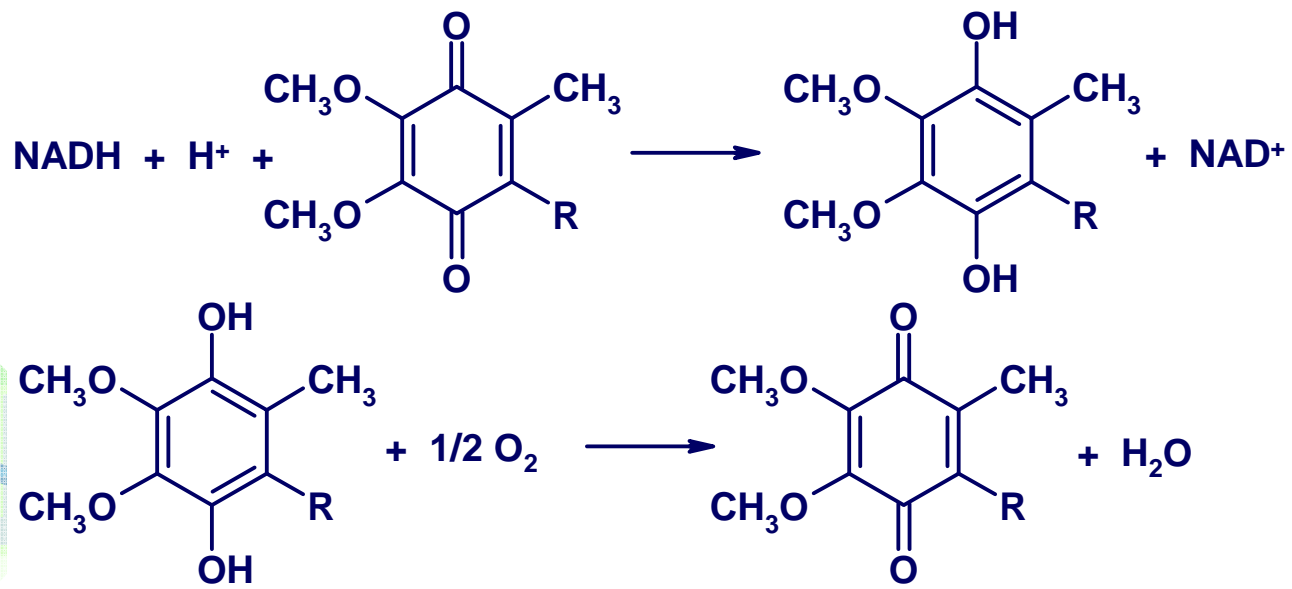


Ubichinone (Coenzima Q_n)

Ossidazione

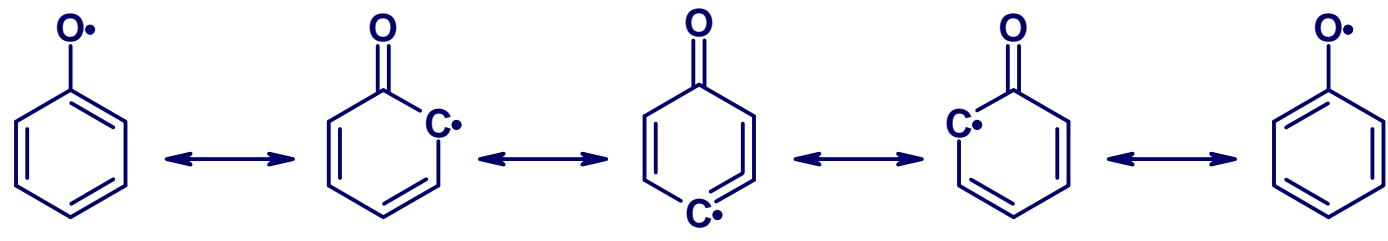
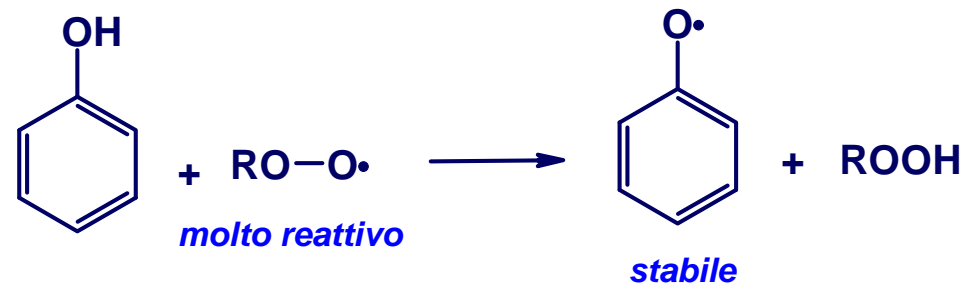


- Tale attività viene svolta nelle cellule viventi di tutti gli organismi aerobici dagli **ubichinoni**, che all'interno dei mitocondri fungono da trasportatori di elettroni nel processo respiratorio.
- In tale processo il NADH (nicotinammide adenina dinucleotide) si ossida a NAD⁺ e l'ossigeno si riduce all'acqua con liberazione di energia.

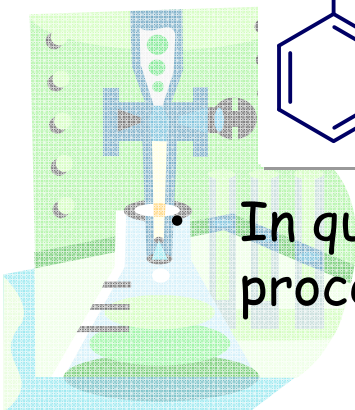


Antiossidanti

- I fenoli possono donare facilmente un atomo di idrogeno ad una specie radicalica per formare un fenossi radicale stabile in quanto delocalizzato per risonanza.



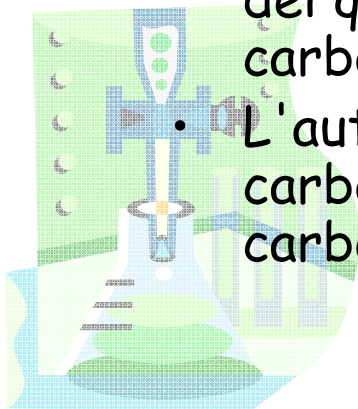
- In questo senso possono essere usati come antiossidanti nei processi di stress ossidativo.



Autossidazione

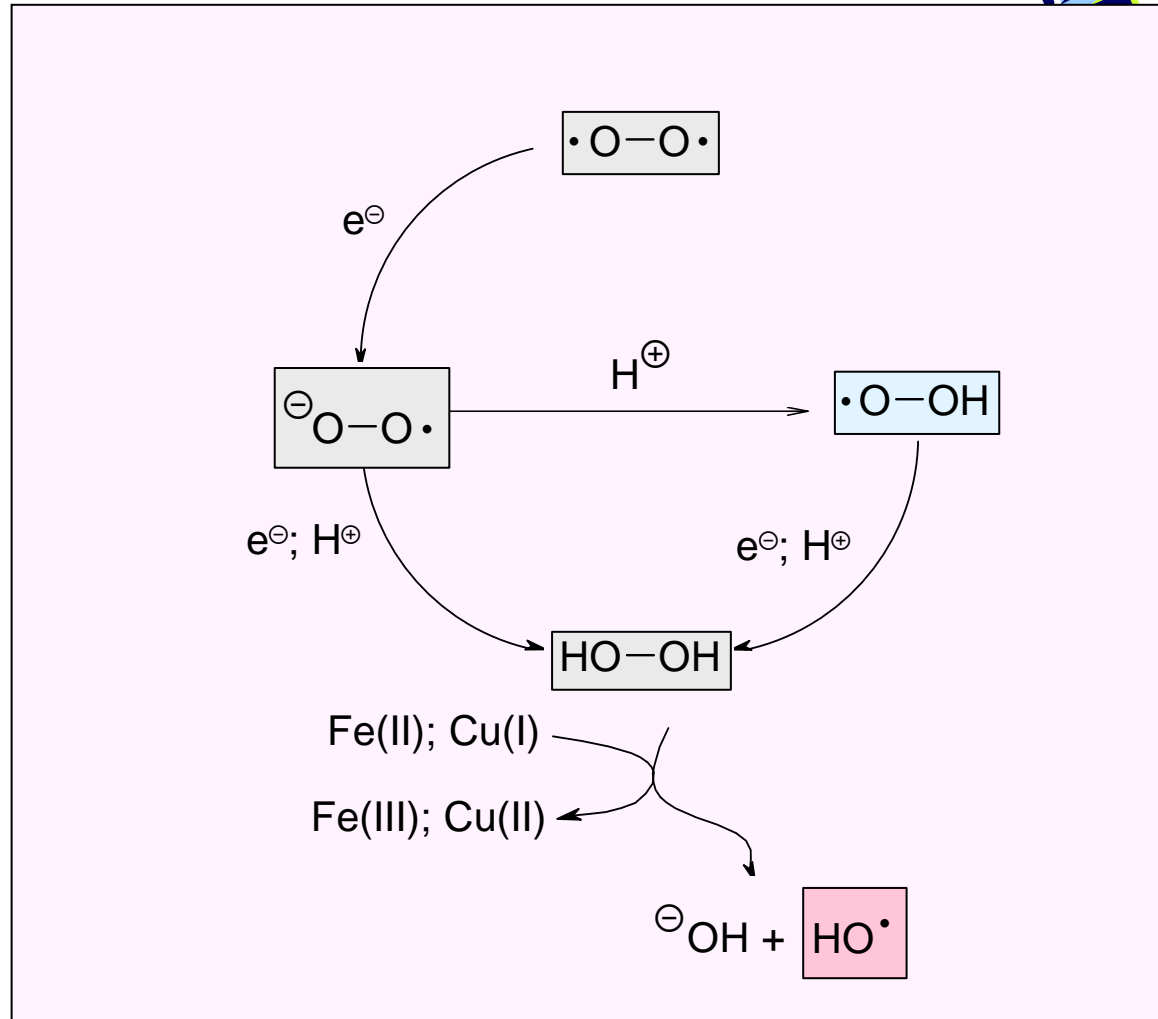


- Un'importante reazione degradativa che può avvenire nei sistemi viventi, nei cibi e in altri materiali è l'autossidazione cioè, l'ossidazione spontanea in presenza di ossigeno.
- Se si apre una bottiglia di olio per cucinare, che è stata conservata per molto tempo, si potrà notare un sibilo d'aria che entra nella bottiglia. Ciò avviene perché il consumo dell'ossigeno per autossidazione dell'olio ha creato una depressione all'interno della bottiglia.
- L'olio da cucina contiene esteri di acidi grassi poliinsaturi che sono acidi grassi con lunghe catene idrocarburiche, molti dei quali contengono uno o più doppi legami carbonio-carbonio.
- L'autoossidazione avviene solitamente a un atomo di carbonio adiacente a un doppio legame e cioè, a un atomo di carbonio allilico.

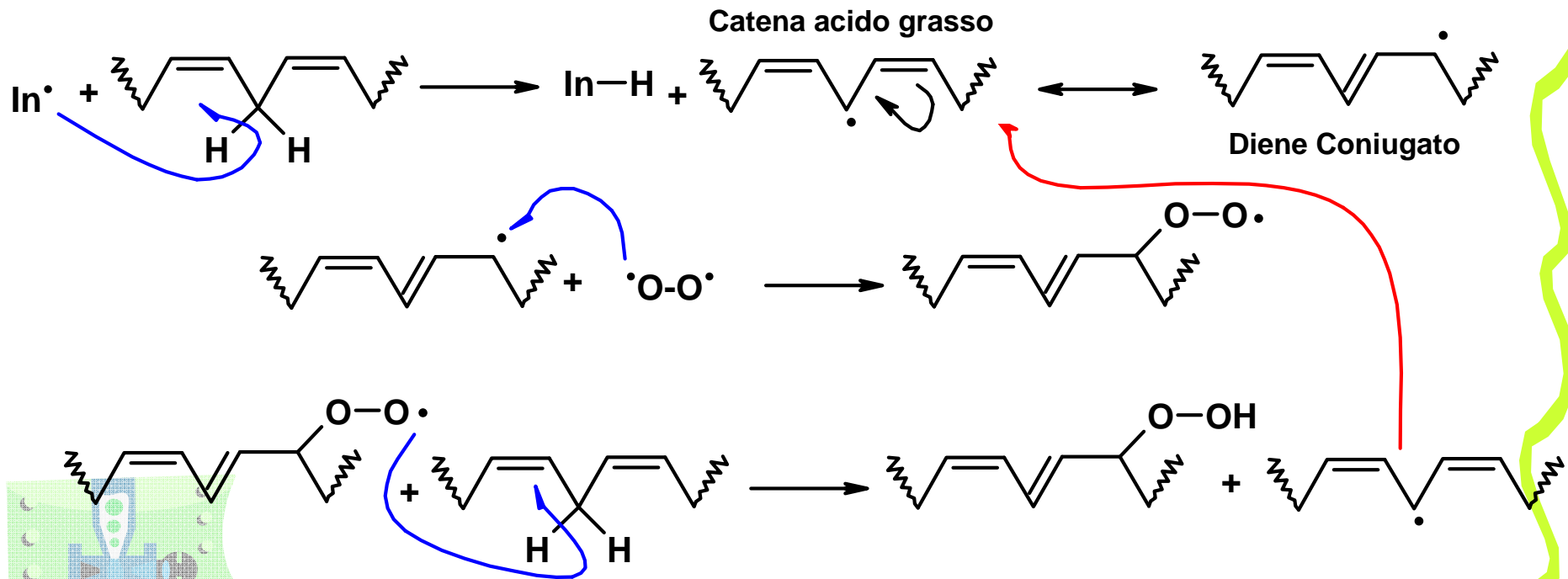
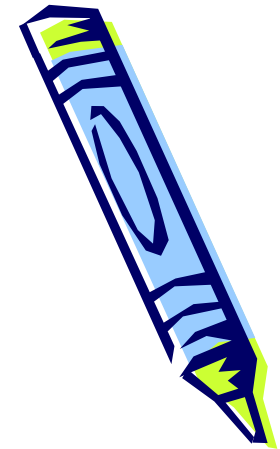


I radicali nei sistemi biologici

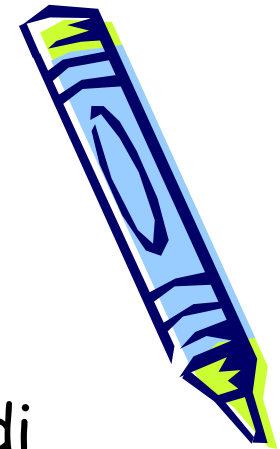
- Le reazioni di autossidazione necessitano però di un innesco. L'ossigeno di per se infatti non è in grado di iniziare una reazione di questo tipo.
- Sono di solito i suoi prodotti di riduzione molto più reattivi di lui a provocare l'inizio della reazione a catena di autossidazione.



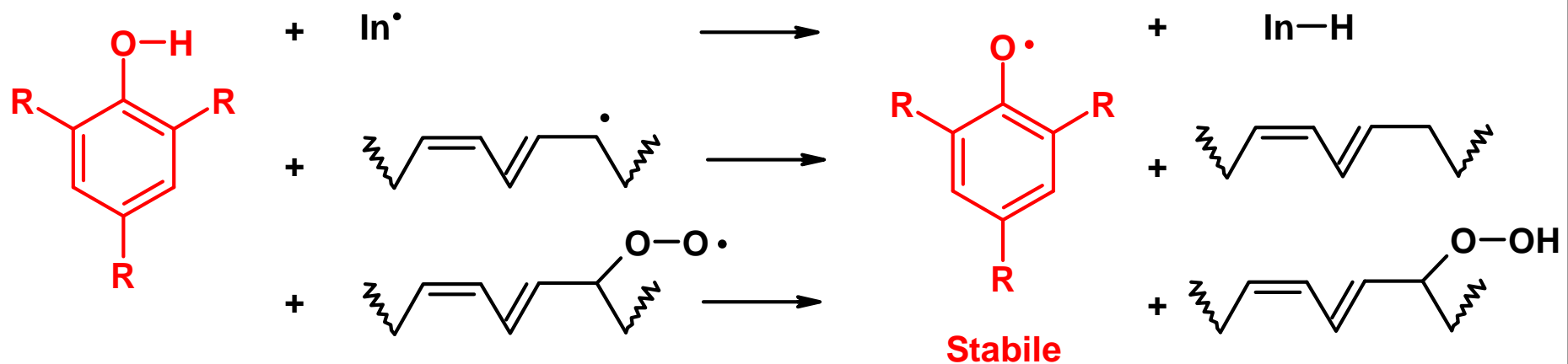
Autossidazione



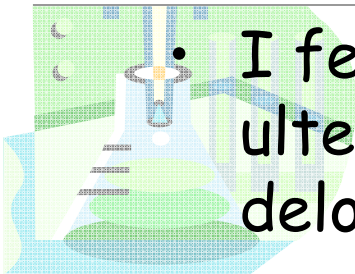
Antiossidanti



- I fenoli riescono ad interrompere le reazioni di ossidazione radicalica a catena donando un atomo di idrogeno ai radicali che si formano durante il processo.



- I fenossi radicali che si formano non reagiscono ulteriormente perché sono stabili in quanto delocalizzati per risonanza



Antiossidanti

- Molti antiossidanti naturali e di sintesi hanno struttura fenolica.

