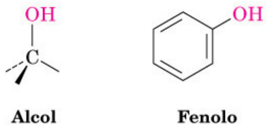
Alcoli, fenoli ed eteri

Alcoli e fenoli

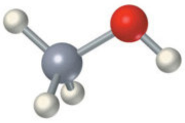
Alcoli:
gruppo ossidrilico legato ad un carbonio saturo



Fenoli:
gruppo ossidrilico legato ad un anello aromatico

Metanolo

$$CO + 2\,H_2 \xrightarrow[\text{Zinco ossido/cromo ossido}]{400°C} CH_3OH$$



Sintesi industriale

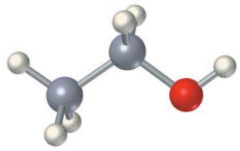
Tossico per l'uomo (<15mL cecità; 100-250mL morte)

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

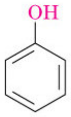
$H_2C{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[250°C]{H_3PO_4} CH_3CH_2OH$



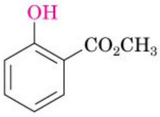
Sintesi industriale

Usato come solvente o intermedio in reazioni chimiche

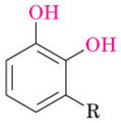
Fenoli: diffusi in natura e usati a livello industriale



Fenolo
(noto anche come acido carbolico)



Metil salicilato



Urushioli
(R = differenti catene alchiliche ed alcheniliche C_{15})

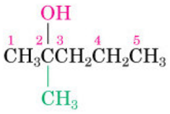
disinfettante

aromatizzante

allergeni in piante velenose

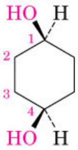
Alcoli: nomenclatura

alcan**o** -> alcan**olo**

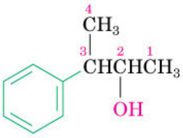


$CH_3\overset{OH}{\underset{CH_3}{C}}CH_2CH_2CH_3$

2-Metil-2-pentanolo

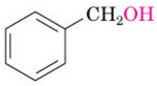


***cis*-1,4-Cicloesandiolo**



3-Fenil-2-butanolo

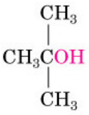
Nomi comuni di alcoli semplici



Alcol benzilico
(Fenil metanolo)

$H_2C{=}CHCH_2OH$

Alcol allilico
(2-Propen-1-olo)

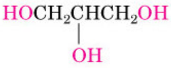


$CH_3\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}OH$

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

$HOCH_2CH_2OH$

Glicole etilenico
(1,2-Etandiolo)

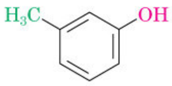


$HOCH_2\underset{OH}{CH}CH_2OH$

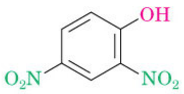
Glicerolo
(1,2,3-Propantriolo)

Fenoli: nomenclatura

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



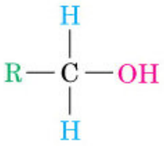
m-Metilfenolo
(m-Cresolo)



2,4-Dinitrofenolo

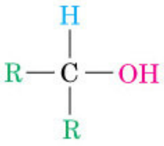
qui il composto base è fenolo, non benzene

Alcoli: nomenclatura



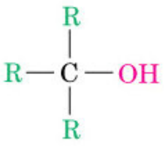
$$\mathrm{R-\overset{H}{\underset{H}{C}}-OH}$$

Alcol primario (1°)



$$\mathrm{R-\overset{H}{\underset{R}{C}}-OH}$$

Alcol secondario (2°)

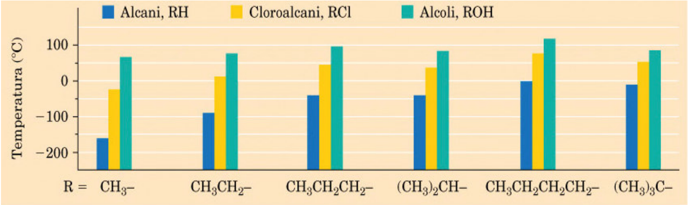


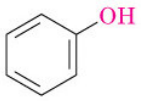
$$\mathrm{R-\overset{R}{\underset{R}{C}}-OH}$$

Alcol terziario (3°)

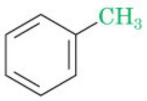
Alcoli e fenoli: proprietà

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





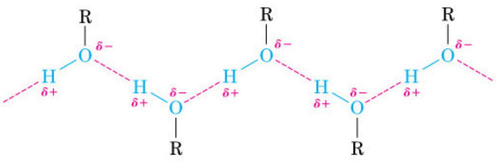
Fenolo: p.e. = 181.7°C

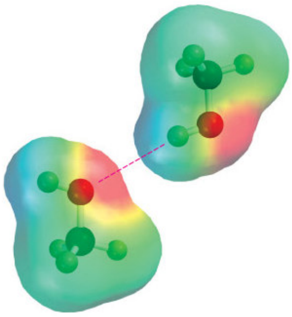


Toluene: p.e. = 110.6°C

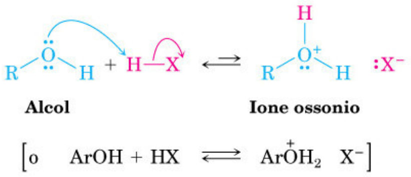
Alcoli e fenoli: proprietà

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).

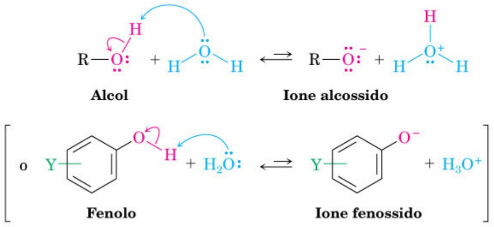




Alcoli e fenoli: proprietà acido-base


Alcol
Ione ossonio
o ArOH + HX ⇌ ArOH₂⁺ X⁻

Basi deboli


Alcol
Ione alcossido
o
Fenolo
Ione fenossido

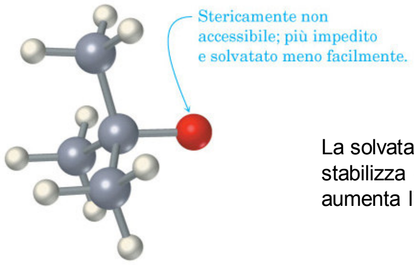
Acidi deboli

Alcoli e fenoli: proprietà acido-base

Fattori che influenzano l'acidità

Stericamente accessibile; meno impedito e solvatato più facilmente.

Ione metossido, CH_3O^- ($pK_a = 15.54$)

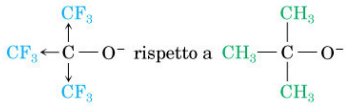


Stericamente non accessibile; più impedito e solvatato meno facilmente.

Ione *tert*-butossido, $(CH_3)_3CO^-$ ($pK_a = 18.00$)

La solvatazione stabilizza gli anioni e aumenta l'acidictà

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

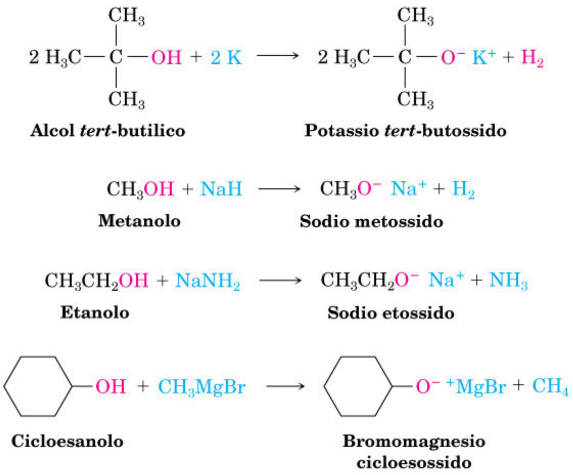


$$CF_3 \leftarrow \overset{\overset{CF_3}{\uparrow}}{\underset{\underset{CF_3}{\downarrow}}{C}} - O^- \text{ rispetto a } CH_3 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - O^-$$

$pK_a = 5.4$ $pK_a = 18$

Alcoli e fenoli: proprietà acido-base

Essendo acidi deboli, reagiscono solo con basi forti



$$2\ (CH_3)_3C\text{—}OH + 2\ K \longrightarrow 2\ (CH_3)_3C\text{—}O^-\ K^+ + H_2$$

Alcol *tert*-butilico **Potassio *tert*-butossido**

$$CH_3OH + NaH \longrightarrow CH_3O^-\ Na^+ + H_2$$

Metanolo **Sodio metossido**

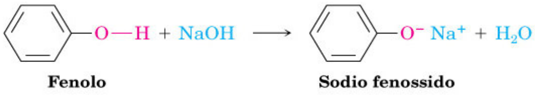
$$CH_3CH_2OH + NaNH_2 \longrightarrow CH_3CH_2O^-\ Na^+ + NH_3$$

Etanolo **Sodio etossido**

Cicloesanolo **Bromomagnesio cicloesossido**

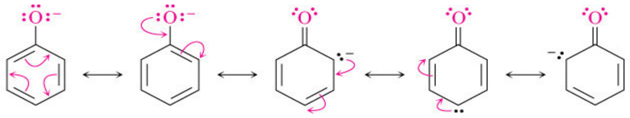
Alcoli e fenoli: proprietà acido-base

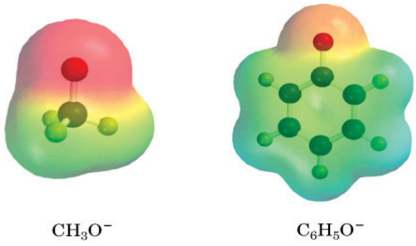
I fenoli sono molto più acidi degli alcoli e reagiscono bene con NaOH
sono solubili in soluzioni alcaline diluite



Fenolo **Sodio fenossido**

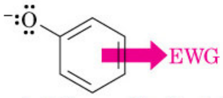
Lo ione fenossido, stabilizzato per risonanza, è più stabile di uno ione alcossido. Le mappe di potenziale elettrostatico mostrano come la carica negativa sia concentrata sull'ossigeno nello ione metossido, mentre sia delocalizzata sull'anello aromatico nel caso dello ione fenossido.



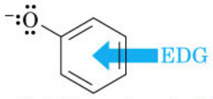


CH_3O^- $C_6H_5O^-$

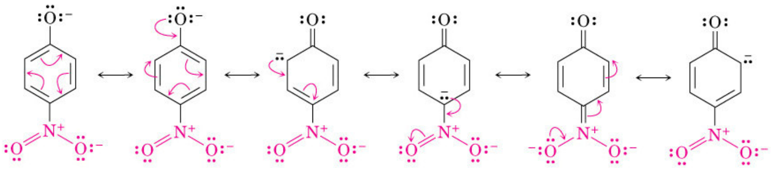
Alcoli e fenoli: proprietà acido-base



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

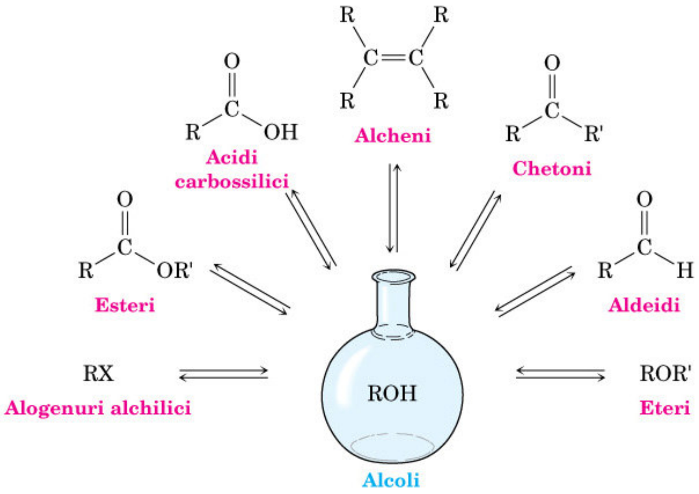


I gruppi elettron-donatori (EDG) destabilizzano lo ione fenossido, determinando così una diminuzione dell'acidità del fenolo



Alcoli: preparazione e reattività

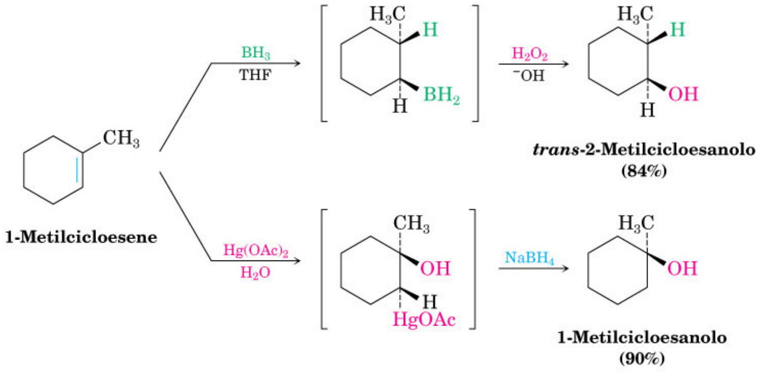
Il ruolo centrale degli alcoli nella chimica organica. Gli alcoli possono essere preparati da, e trasformati in molti composti organici.


Acidi carbossilici
Alcheni
Chetoni
Esteri
Aldeidi
RX
Alogenuri alchilici
ROH
ROR'
Eteri
Alcoli

Alcoli: preparazione

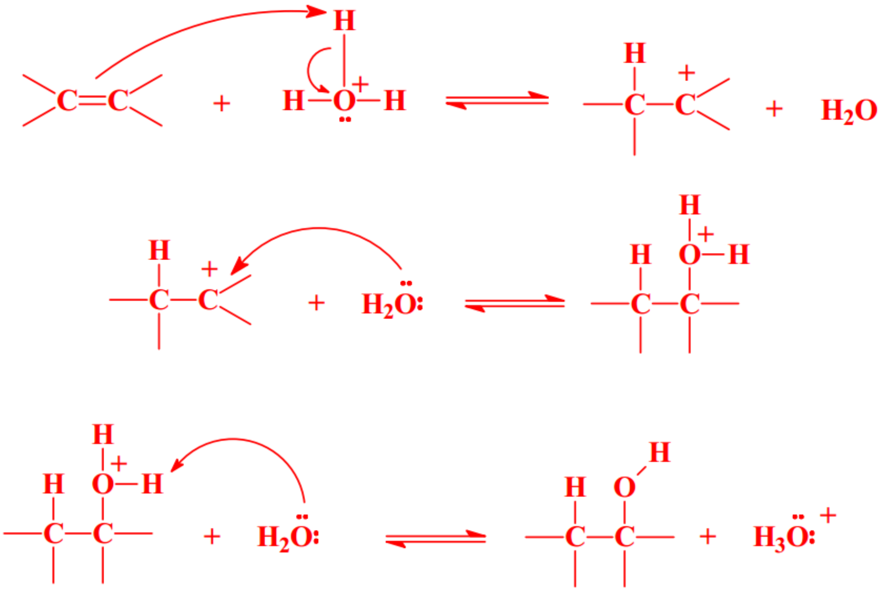
Idratazione degli alcheni

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


CH3
1-Metilcicloesene
BH3
THF
H3C
H
BH2
H
H2O2
⁻OH
H3C
H
OH
H
trans-2-Metilcicloesanolo
(84%)
Hg(OAc)2
H2O
CH3
OH
H
HgOAc
NaBH4
H3C
OH
1-Metilcicloesanolo
(90%)

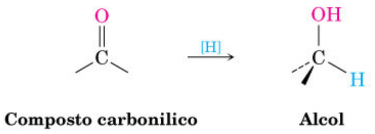
Alcoli: preparazione

Meccanismo di idratazione

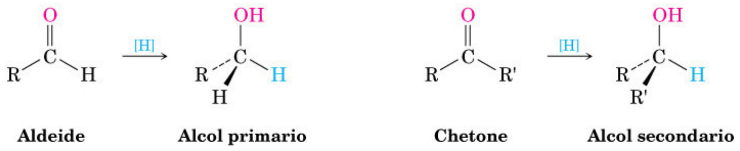

C=C
+
H–O–H
H
+
C–C
H
+
H2O
H2O:
H
O–H
H3O:
+

Alcoli: preparazione

Riduzione di composti carbonilici

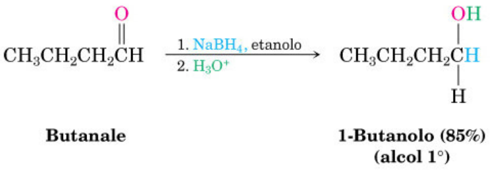

O
C
[H]
OH
C
H
Composto carbonilico
Alcol

dove [H] indica un generico agente riducente


O
R
C
H
[H]
OH
R
C
H
H
Aldeide
Alcol primario
O
R
C
R'
[H]
OH
R
C
H
R'
Chetone
Alcol secondario

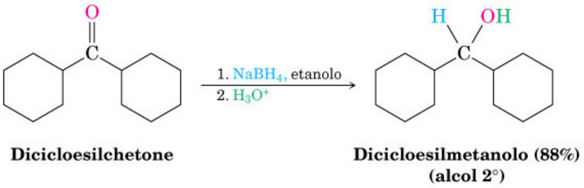
Alcoli: preparazione

Riduzione di una aldeide


Butanale
1-Butanolo (85%)
(alcol 1°)

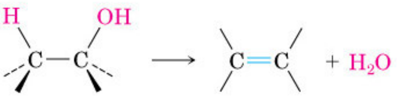
$$CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}H \xrightarrow[\text{2. } H_3O^+]{\text{1. } NaBH_4\text{, etanolo}} CH_3CH_2CH_2\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}H$$

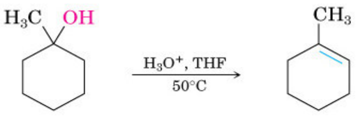
Riduzione di un chetone


O
C
1. NaBH4, etanolo
2. H3O+
H
OH
C
Dicicloesilchetone
Dicicloesilmetanolo (88%)
(alcol 2°)

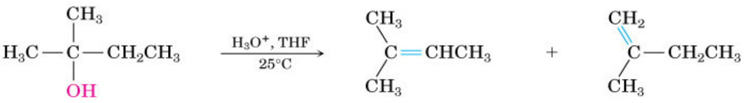
Alcoli: disidratazione

Reazione di disidratazione


H
OH
C
C
C
C
+ H₂O


H₃C
OH
H₃O⁺, THF
50°C
CH₃

1-Metilcicloesanolo **1-Metilcicloesene (91%)**

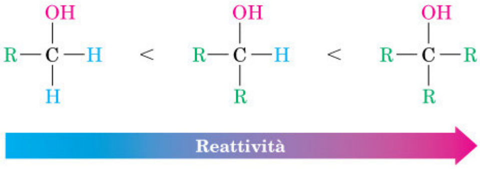

CH₃
H₃C — C — CH₂CH₃
OH
H₃O⁺, THF
25°C
CH₃
C = CHCH₃
CH₃
+
CH₂
C — CH₂CH₃
CH₃

2-Metil-2-butanolo

2-Metil-2-butene
(alchene trisostituito)
Prodotto principale

2-Metil-1-butene
(alchene disostituito)
Prodotto secondario

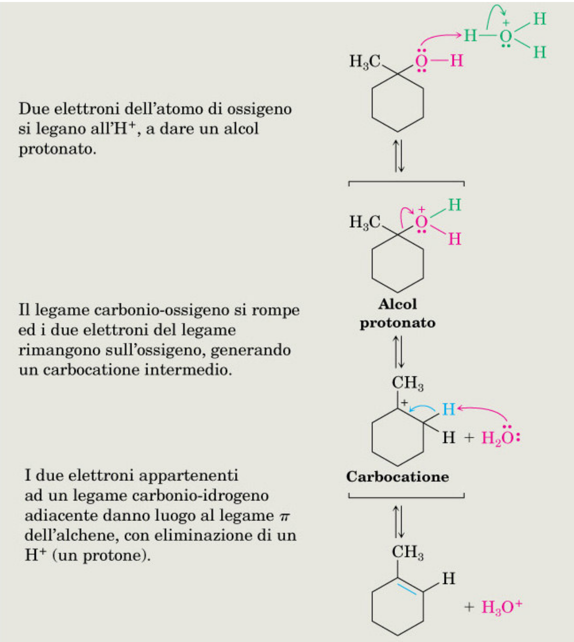
Alcoli: disidratazione


OH
R — C — H
H
<
OH
R — C — H
R
<
OH
R — C — R
R
Reattività

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.

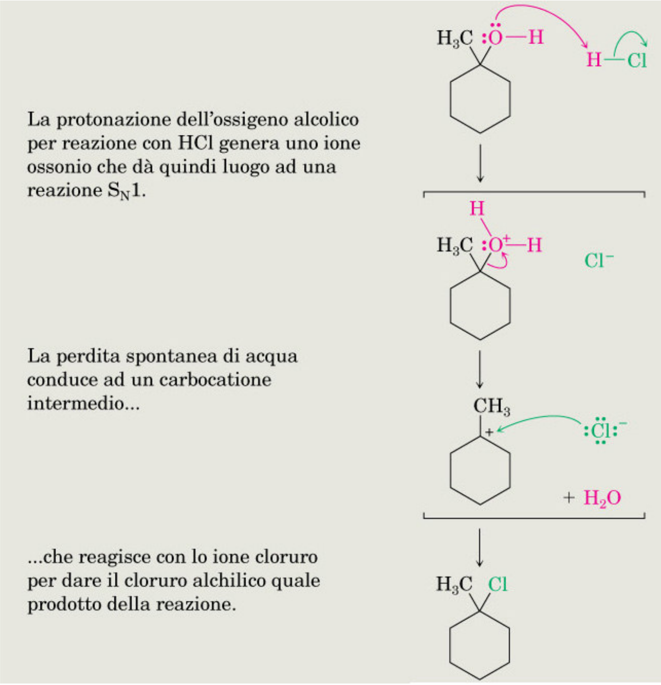
I due elettroni appartenenti ad un legame carbonio-idrogeno adiacente danno luogo al legame π dell'alchene, con eliminazione di un H^+ (un protone).

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.



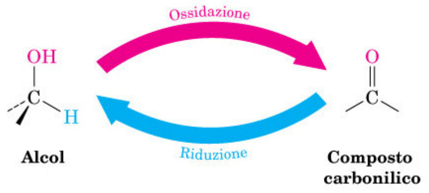
La protonazione dell'ossigeno alcolico per reazione con HCl genera uno ione ossonio che dà quindi luogo ad una reazione S_N1.

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

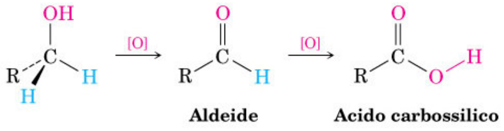
...che reagisce con lo ione cloruro per dare il cloruro alchilico quale prodotto della reazione.

Terziari più reattivi

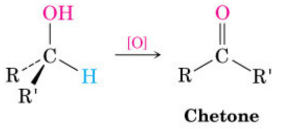
Alcoli: ossidazione


Ossidazione
Riduzione
OH
C
H
O
C
Alcol
Composto carbonilico

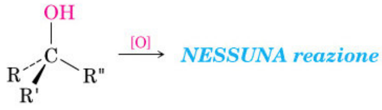
Alcol primario


OH
R
C
H
H
[O]
O
R
C
H
Aldeide
[O]
O
R
C
O
H
Acido carbossilico

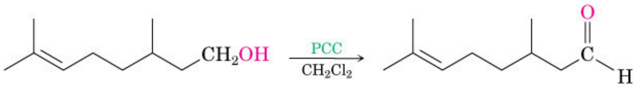
Alcol secondario


OH
R
C
H
R'
[O]
O
R
C
R'
Chetone

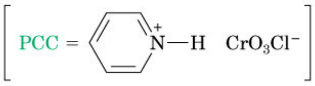
Alcol terziario


OH
R
C
R"
R'
[O]
NESSUNA reazione

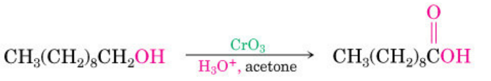
Alcoli: ossidazione


CH2OH
PCC
CH2Cl2
O
C
H

Citronellolo (dall'olio di rose) **Citronellale (82%)**


PCC =
N
+
H
CrO3Cl−

ossidante blando



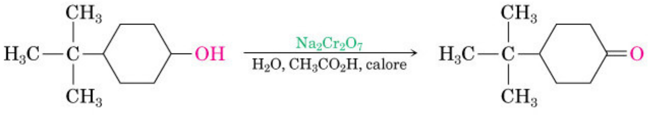
$$CH_3(CH_2)_8CH_2OH \xrightarrow[H_3O^+,\ \text{acetone}]{CrO_3} CH_3(CH_2)_8\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$$

1-Decanolo **Acido decanoico (93%)**

ossidante forte

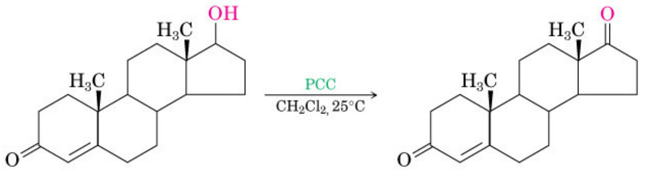
Alcoli: ossidazione

Facile ossidazione di alcoli secondari a chetoni



4-*tert*-Butilcicloesanolo **4-*tert*-Butilcicloesanone (91%)**

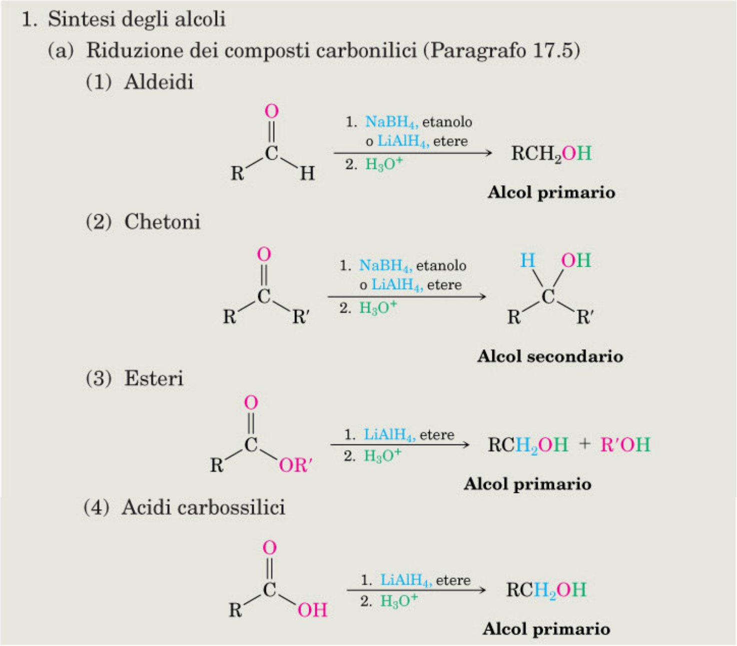
Se l'alcol è più delicato occorrono condizioni blande



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

1. $NaBH_4$, etanolo o $LiAlH_4$, etere
2. H_3O^+

RCH_2OH
Alcol primario

      (2) Chetoni

1. $NaBH_4$, etanolo o $LiAlH_4$, etere
2. H_3O^+

Alcol secondario

      (3) Esteri

1. $LiAlH_4$, etere
2. H_3O^+

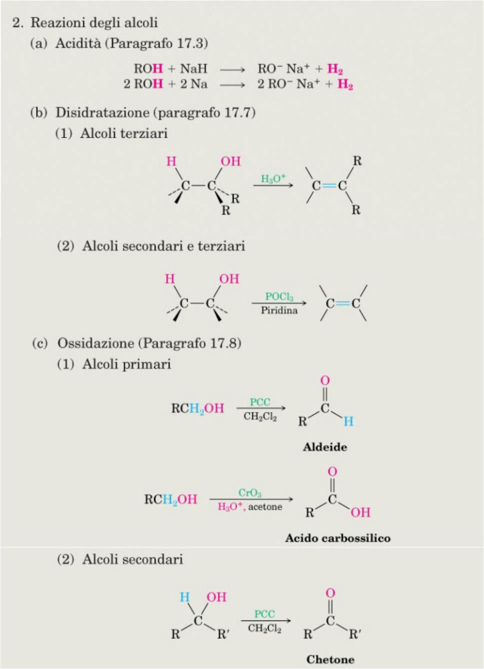
$RCH_2OH + R'OH$
Alcol primario

      (4) Acidi carbossilici

1. $LiAlH_4$, etere
2. H_3O^+

RCH_2OH
Alcol primario

Alcoli e fenoli: sommario



2. Reazioni degli alcoli

(a) Acidità (Paragrafo 17.3)

$$ROH + NaH \longrightarrow RO^- Na^+ + H_2$$
$$2\,ROH + 2\,Na \longrightarrow 2\,RO^- Na^+ + H_2$$

(b) Disidratazione (paragrafo 17.7)

(1) Alcoli terziari

H
OH
C
C
R
R
H_3O^+
C=C
R
R

(2) Alcoli secondari e terziari

H
OH
C
C
$POCl_3$
Piridina
C=C

(c) Ossidazione (Paragrafo 17.8)

(1) Alcoli primari

RCH_2OH
PCC
CH_2Cl_2
O
C
R
H

Aldeide

RCH_2OH
CrO_3
H_3O^+, acetone
O
C
R
OH

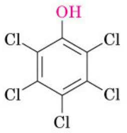
Acido carbossilico

(2) Alcoli secondari

H
OH
C
R
R′
PCC
CH_2Cl_2
O
C
R
R′

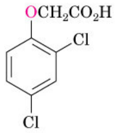
Chetone

Fenoli: derivati



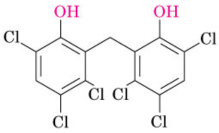
OH
Cl
Cl
Cl
Cl
Cl

Pentaclorofenolo (conservante del legno)



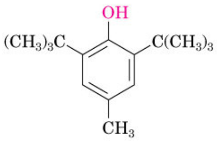
OCH_2CO_2H
Cl
Cl

Acido 2,4-diclorofenossiacetico, 2,4-D (erbicida)



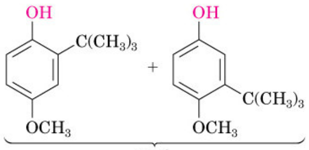
OH
OH
Cl
Cl
Cl Cl
Cl
Cl

Esaclorofene (antisettico)



OH
$(CH_3)_3C$
$C(CH_3)_3$
CH_3

BHT



OH
$C(CH_3)_3$
OCH_3
+
OH
$C(CH_3)_3$
OCH_3

BHA

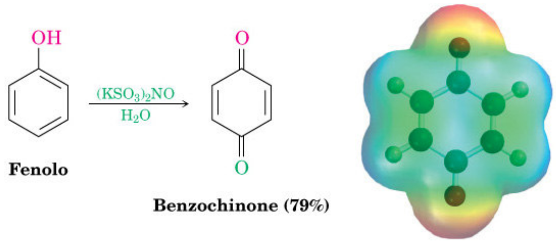
Idrossitoluene butilato

Idrossianisolo butilato

Conservanti per alimenti

Fenoli: ossidazione

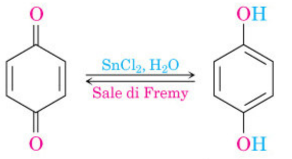
Ossidazione avviene con meccanismo radicalico


OH
(KSO3)2NO
H2O
O
O

Fenolo

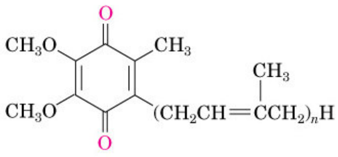
Benzochinone (79%)

Composti usati come agenti redox: facilmente ossidabili e riducibili


O
O
SnCl2, H2O
Sale di Fremy
OH
OH

Benzochinone **Idrochinone**

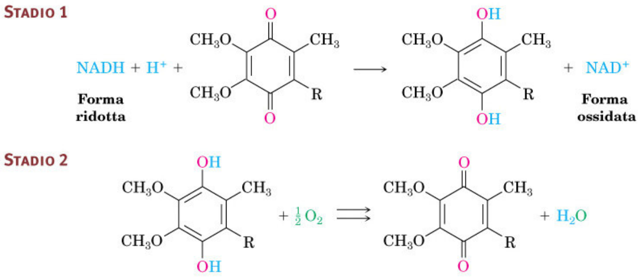
Fenoli: ossidazione


O
CH3O
CH3O
CH3
O
CH3
(CH2CH=CCH2)nH

Ubichinoni (*n* = 1–10)

Coenzimi Q: ossidanti biologici

Importanti per il funzionamento delle cellule


STADIO 1
NADH + H+ +
Forma ridotta
CH3O
CH3O
CH3
R
O
O
OH
OH
+ NAD+
Forma ossidata
STADIO 2
OH
OH
+ ½ O2
O
O
+ H2O

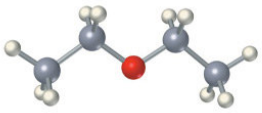
NADH: riducente biologico

Reazione complessiva: $NADH + \frac{1}{2} O_2 + H^+ \longrightarrow NAD^+ + H_2O$

Reazione che libera energia

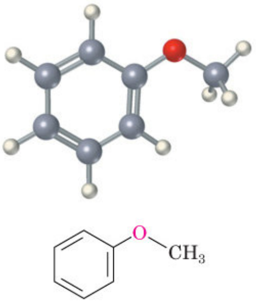
Eteri, tioli e solfuri

Eteri: due gruppi organici legati allo stesso atomo di ossigeno

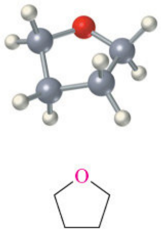


$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$

Dietil etere



Anisolo
(Fenil metil etere)



Tetraidrofurano
(etere ciclico)

Anestetico
e solvente

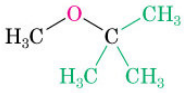
Industria profumi

solvente

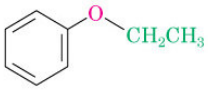
Stabili, poco reattivi, ma possono dar luogo a perossidi che sono esplosivi

Eteri: nomenclatura

Composti semplici: alchil1-alchil2-etere

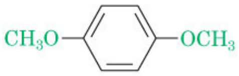


***tert*-Butil metil etere**

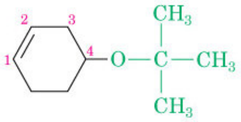


Etil fenil etere

In presenza di altri gruppi funzionali si denominano come sostituenti alcossilici

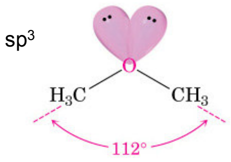


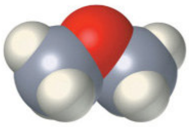
***p*-Dimetossi benzene**

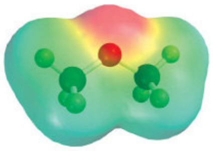


4-*tert*-Butossi-1-cicloesene

Eteri: proprietà

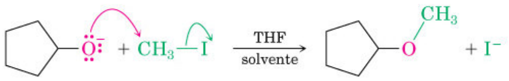

sp3
H3C
CH3
O
112°



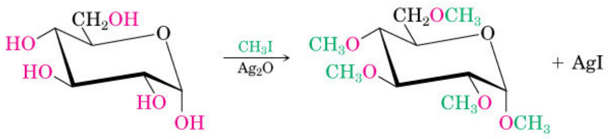


Hanno momento dipolare e perciò punti di ebollizione più alti dei rispettivi alcani

Eteri: preparazione


THF
solvente
+ CH3—I
+ I⁻

Ione ciclopentossido **Ciclopentil metil etere (74%)**

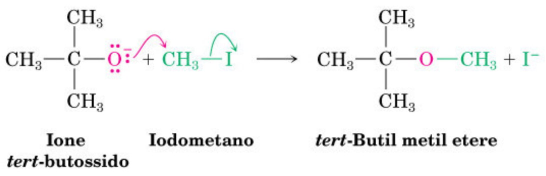

CH3I
Ag2O
+ AgI

α-D-Glucosio **α-D-Glucosio pentametil etere (85%)**

Eteri: preparazione

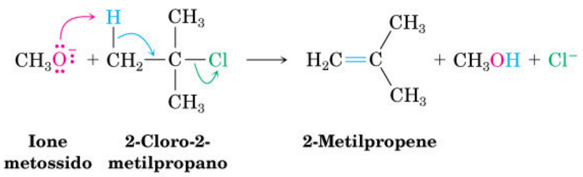
Alcossido sostituito con alogenuro poco sostituito

Reazione S_N2


Ione
tert-butossido
Iodometano
tert-Butil metil etere

$$(CH_3)_3C{-}O^- + CH_3{-}I \longrightarrow (CH_3)_3C{-}O{-}CH_3 + I^-$$

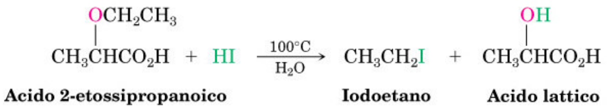
Reazione E2


Ione
metossido
2-Cloro-2-
metilpropano
2-Metilpropene

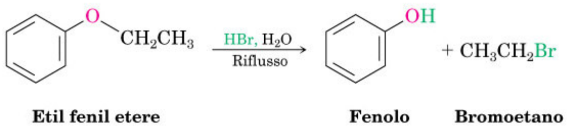
$$CH_3O^- + H{-}CH_2{-}C(CH_3)_2{-}Cl \longrightarrow H_2C{=}C(CH_3)_2 + CH_3OH + Cl^-$$

Eteri: reattività

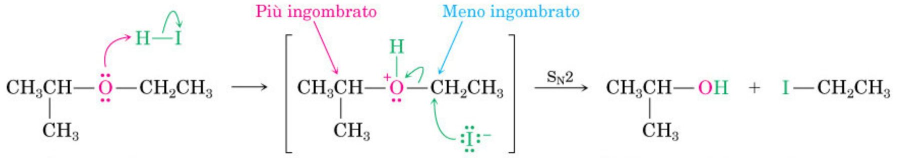
Subiscono scissione ad opera di acidi forti


Acido 2-etossipropanoico
Iodoetano
Acido lattico

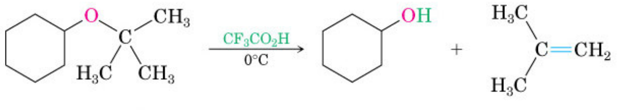
$$CH_3CH(OCH_2CH_3)CO_2H + HI \xrightarrow[H_2O]{100°C} CH_3CH_2I + CH_3CH(OH)CO_2H$$


CH2CH3
HBr, H2O
Riflusso
OH
+ CH3CH2Br
Etil fenil etere
Fenolo
Bromoetano

Eteri: reattività

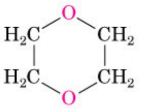

H—I
Più ingombrato
Meno ingombrato
H
:I:⁻
S_N2

Etil isopropil etere **Alcol isopropilico** **Iodoetano**

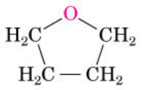


***tert*-Butil ciloesil etere** **Cicloesanolo (90%)** **2-Metilpropene**

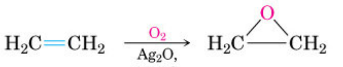
Eteri ciclici: epossidi



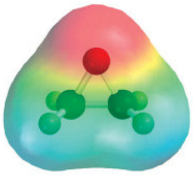
1,4-Diossano



Tetraidrofurano


O_2
Ag_2O,
300°C

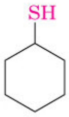
Etilene **Ossido di etilene**



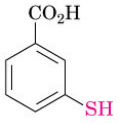
Tioli e solfuri

CH_3CH_2SH

Etantiolo



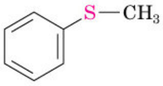
Cicloesantiolo



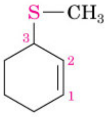
Acido *m*-mercaptobenzoico

CH_3-S-CH_3

Dimetil solfuro



Metil fenil solfuro



3-(Metiltio)cicloesene