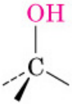
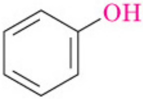
Alcoli, fenoli ed eteri

Alcoli e fenoli

Alcoli:
gruppo ossidrilico legato ad un carbonio saturo



Alcol

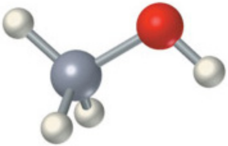


Fenolo

Fenoli:
gruppo ossidrilico legato ad un anello aromatico

Metanolo

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



Sintesi industriale

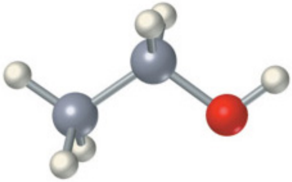
Tossico per l’uomo (<15mL cecità; 100-250mL morte)

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

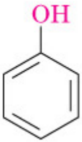
$$H_2C{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[250^\circ C]{H_3PO_4} CH_3CH_2OH$$



Sintesi industriale

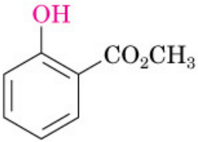
Usato come solvente o intermedio in reazioni chimiche

Fenoli: diffusi in natura e usati a livello industriale



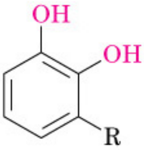
Fenolo
(noto anche come
acido carbolico)

disinfettante



Metil salicilato

aromatizzante

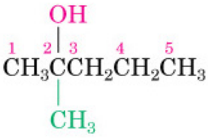


Urushioli
(R = differenti catene alchiliche
ed alcheniliche C_{15})

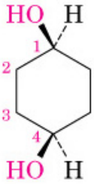
allergeni in piante velenose

Alcoli: nomenclatura

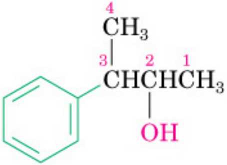
alcano -> alcanolo


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

2-Metil-2-pentanolo

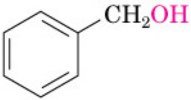


***cis*-1,4-Cicloesandiolo**



3-Fenil-2-butanolo

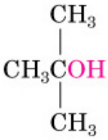
Nomi comuni di alcoli semplici



Alcol benzilico
(Fenil metanolo)

$H_2C{=}CHCH_2OH$

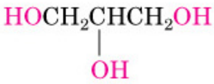
Alcol allilico
(2-Propen-1-olo)


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

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

$HOCH_2CH_2OH$

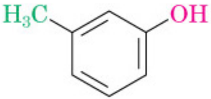
Glicole etilenico
(1,2-Etandiolo)


$HOCH_2\underset{OH}{C}HCH_2OH$

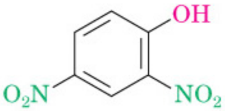
Glicerolo
(1,2,3-Propantriolo)

Fenoli: nomenclatura

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



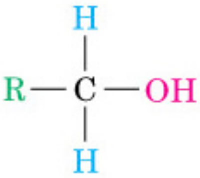
***m*-Metilfenolo**
(*m*-Cresolo)



2,4-Dinitrofenolo

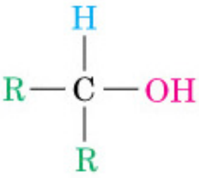
qui il composto base è fenolo, non benzene

Alcoli: nomenclatura



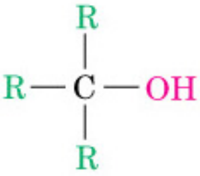
$$R-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH$$

Alcol primario (1°)



$$R-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH$$

Alcol secondario (2°)

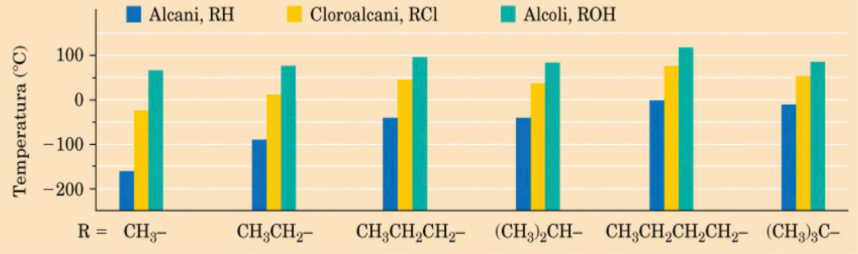


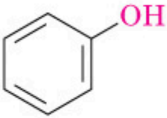
$$R-\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH$$

Alcol terziario (3°)

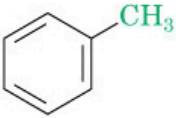
Alcoli e fenoli: proprietà

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

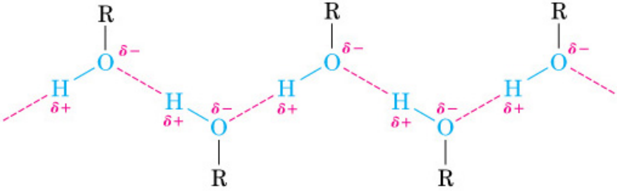


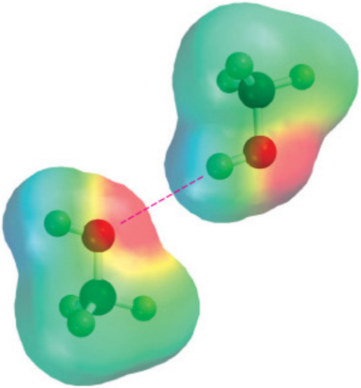
Toluene: p.e. = 110.6°C

Alcoli e fenoli: proprietà

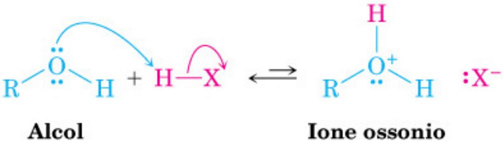
Il legame a idrogeno negli alcoli e nei fenoli. Le molecole sono tenute unite da una debole attrazione che si instaura tra un idrogeno polarizzato positivamente di un gruppo OH e l'ossigeno polarizzato negativamente di un altro gruppo OH.

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).



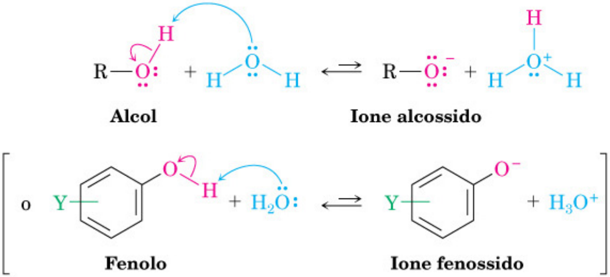


Alcoli e fenoli: proprietà acido-base



$[\text{o} \quad ArOH + HX \rightleftharpoons Ar\overset{+}{O}H_2 \quad X^-]$

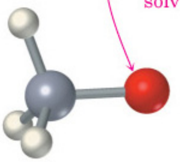
Basi deboli



Acidi deboli

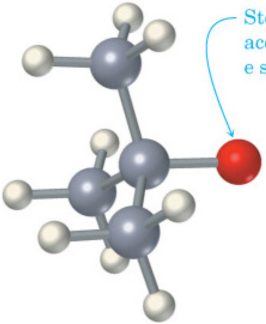
Alcoli e fenoli: proprietà acido-base

Fattori che influenzano l'acidità



Stericamente accessibile; meno impedito e solvatato più facilmente.

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

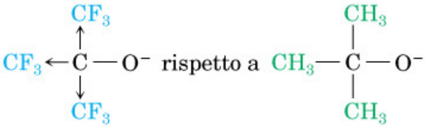


Stericamente non accessibile; più impedito e solvatato meno facilmente.

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

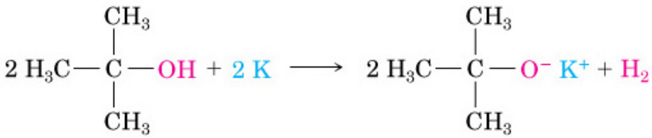


$$CF_3 \leftarrow \overset{\overset{\displaystyle CF_3}{\uparrow}}{\underset{\underset{\displaystyle CF_3}{\downarrow}}{C}} — O^- \quad \text{rispetto a} \quad CH_3 — \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}} — O^-$$

$pK_a = 5.4$ **$pK_a = 18$**

Alcoli e fenoli: proprietà acido-base

Essendo acidi deboli, reagiscono solo con basi forti



$$2\ H_3C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-OH + 2\ K \longrightarrow 2\ H_3C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-O^- K^+ + H_2$$

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

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

Metanolo **Sodio metossido**

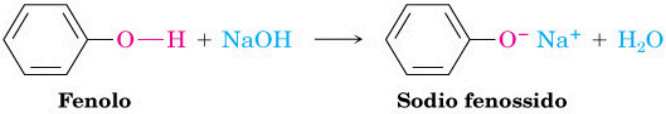
$$CH_3CH_2OH + NaNH_2 \longrightarrow CH_3CH_2O^- \ Na^+ + NH_3$$

Etanolo **Sodio etossido**

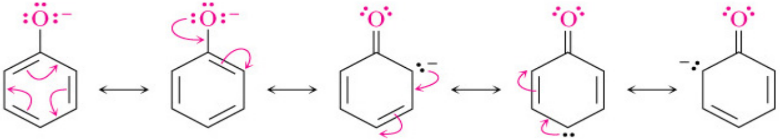
Cicloesanolo **Bromomagnesio cicloesossido**

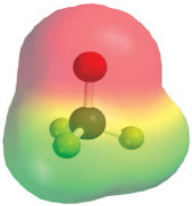
Alcoli e fenoli: proprietà acido-base

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

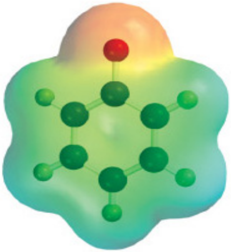


Lo ione fenossido, stabilizzato per risonanza, è più stabile di uno ione alcossido. Le mappe di potenziale elettrostatico mostrano come la carica negativa sia concentrata sull'ossigeno nello ione metossido, mentre sia delocalizzata sull'anello aromatico nel caso dello ione fenossido.



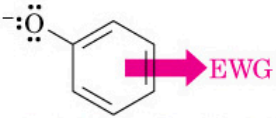


CH_3O^-

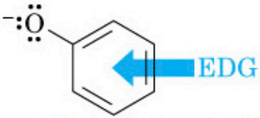


$C_6H_5O^-$

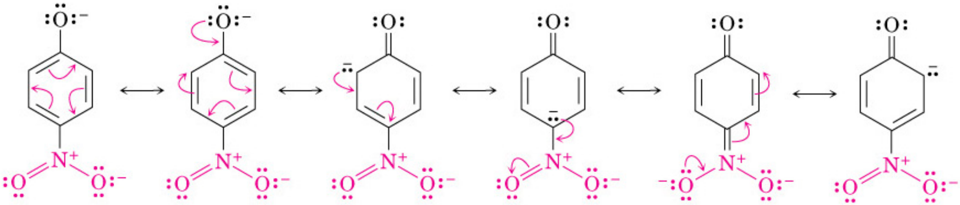
Alcoli e fenoli: proprietà acido-base



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

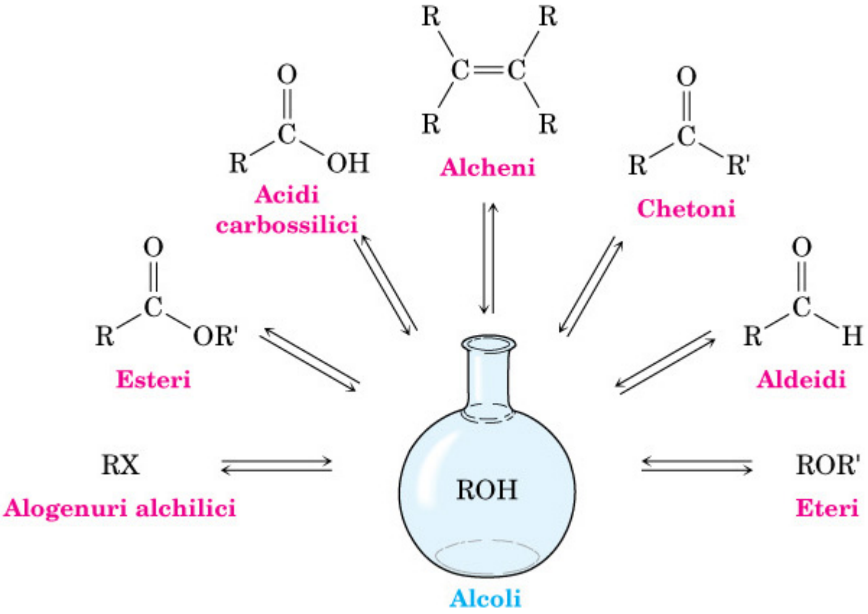


I gruppi elettron-donatori (EDG) destabilizzano lo ione fenossido, determinando così una diminuzione dell'acidità del fenolo



Alcoli: preparazione e reattività

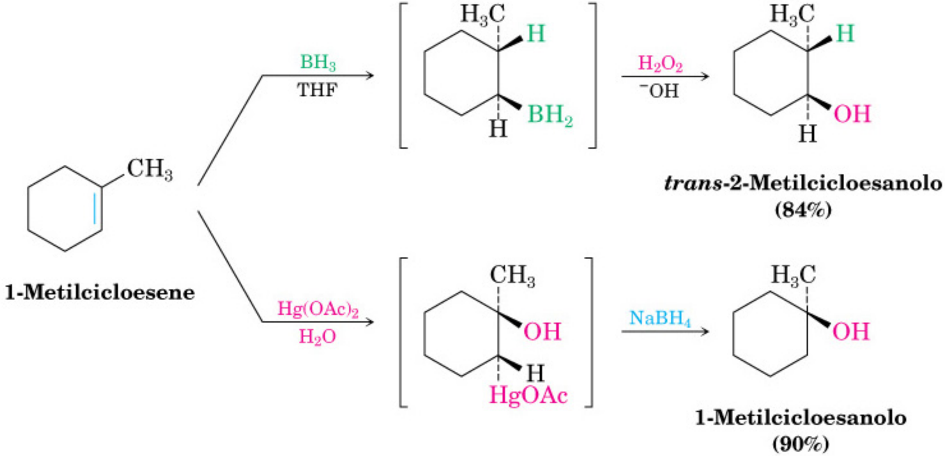
Il ruolo centrale degli alcoli nella chimica organica. Gli alcoli possono essere preparati da, e trasformati in molti composti organici.



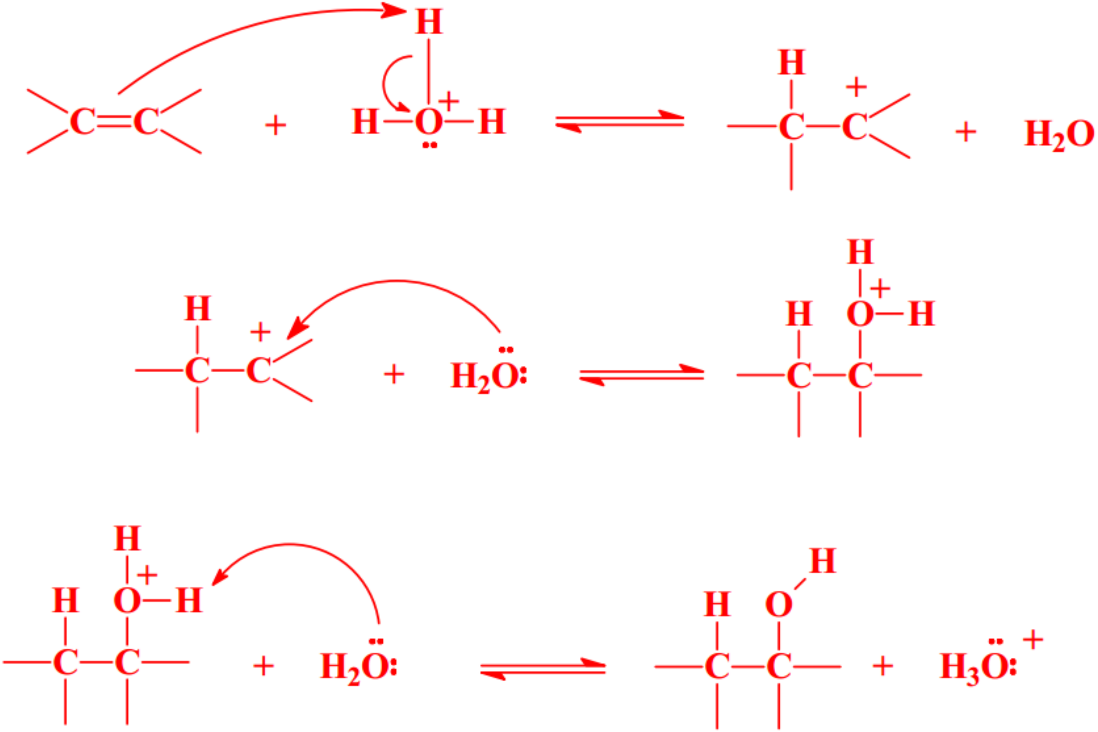
Alcoli: preparazione

Idratazione degli alcheni

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

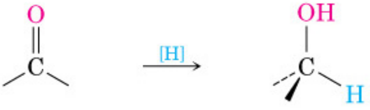


Meccanismo di idratazione



Alcoli: preparazione

Riduzione di composti carbonilici



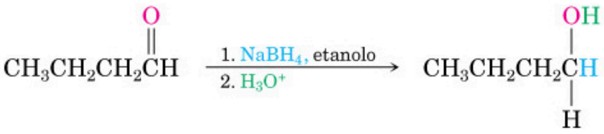
Composto carbonilico **Alcol**

dove [H] indica un generico agente riducente

Aldeide **Alcol primario** **Chetone** **Alcol secondario**

Alcoli: preparazione

Riduzione di una aldeide

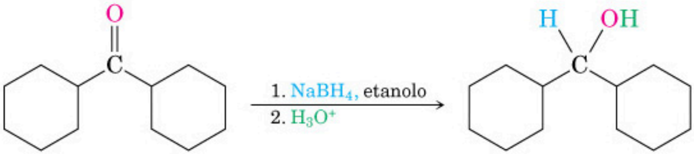


$$CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}H \xrightarrow[\text{2. } H_3O^+]{\text{1. } NaBH_4\text{, etanolo}} CH_3CH_2CH_2\overset{OH}{\underset{H}{C}}H$$

Butanale

1-Butanolo (85%)
(alcol 1°)

Riduzione di un chetone

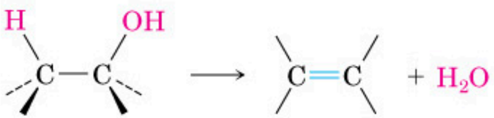


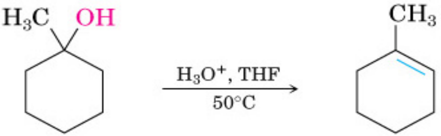
Dicicloesilchetone

Dicicloesilmetanolo (88%)
(alcol 2°)

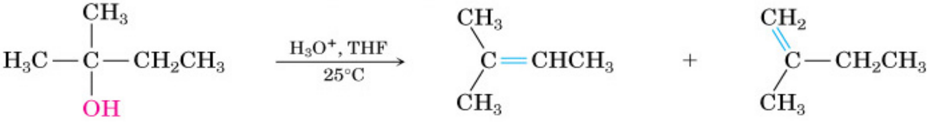
Alcoli: disidratazione

Reazione di disidratazione





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

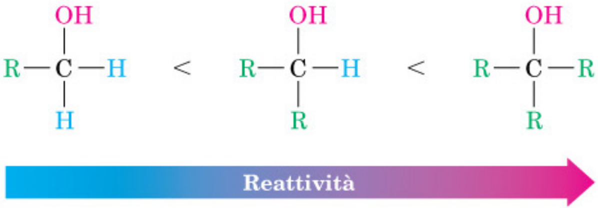


2-Metil-2-butanolo

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

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

Alcoli: disidratazione

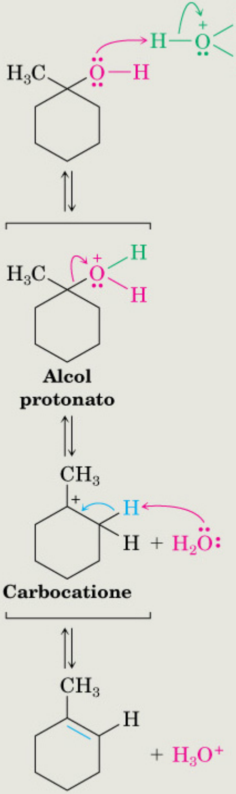


$$\mathrm{R}-\underset{\mathrm{H}}{\overset{\mathrm{OH}}{\mathrm{C}}}-\mathrm{H} \quad < \quad \mathrm{R}-\underset{\mathrm{R}}{\overset{\mathrm{OH}}{\mathrm{C}}}-\mathrm{H} \quad < \quad \mathrm{R}-\underset{\mathrm{R}}{\overset{\mathrm{OH}}{\mathrm{C}}}-\mathrm{R}$$

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

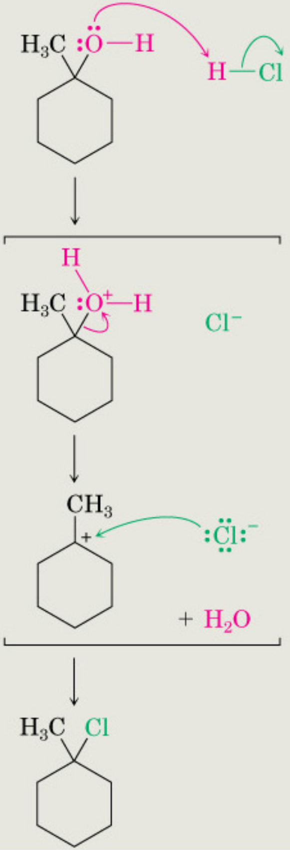
MECCANISMO:
La reazione di un alcol terziario con HCl per dare un cloruro alchilico terziario. Inizialmente l'alcol viene protonato a dare uno ione ossonio che dà luogo ad una reazione di tipo S_N1.

Terziari più reattivi

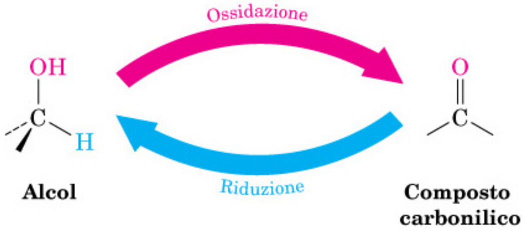
La protonazione dell'ossigeno alcolico per reazione con HCl genera uno ione ossonio che dà quindi luogo ad una reazione S_N1.

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.



Alcoli: ossidazione

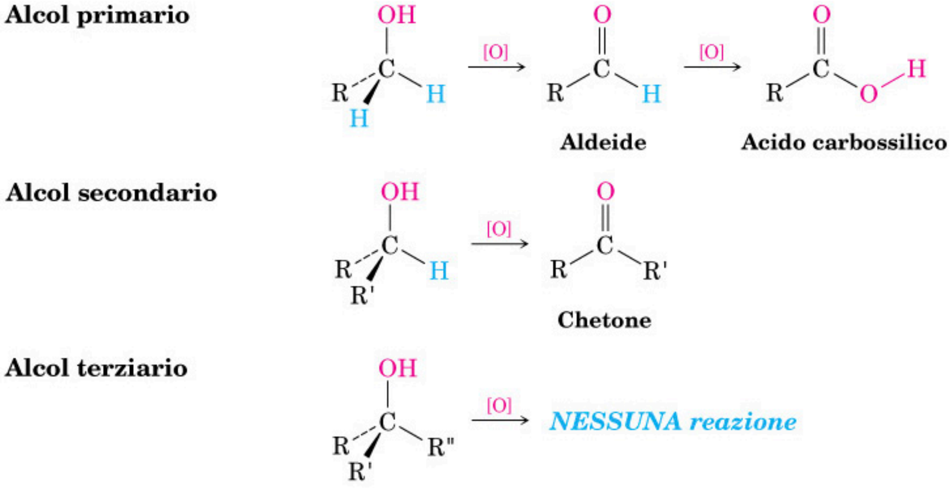


Ossidazione

Riduzione

Alcol

Composto carbonilico



Alcol primario

Aldeide

Acido carbossilico

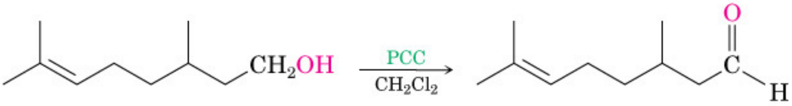
Alcol secondario

Chetone

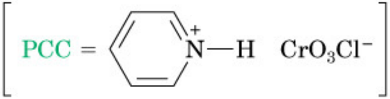
Alcol terziario

NESSUNA reazione

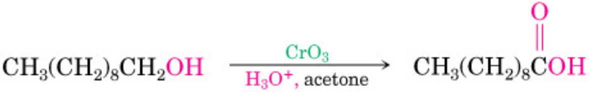
Alcoli: ossidazione



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



ossidante blando



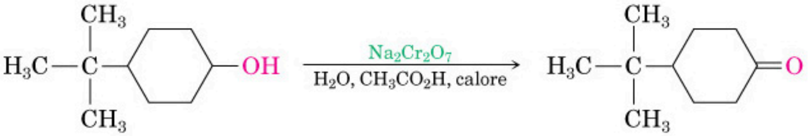
$$\mathrm{CH_3(CH_2)_8CH_2OH} \xrightarrow[\mathrm{H_3O^+,\ acetone}]{\mathrm{CrO_3}} \mathrm{CH_3(CH_2)_8\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH}$$

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

ossidante forte

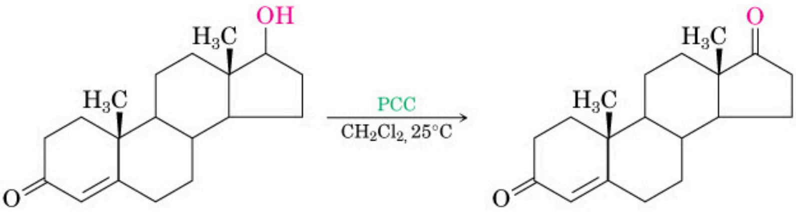
Alcoli: ossidazione

Facile ossidazione di alcoli secondari a chetoni



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

Se l’alcol è più delicato occorrono condizioni blande

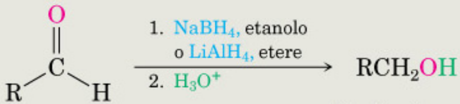


Testosterone
(ormone steroideo sessuale maschile)

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

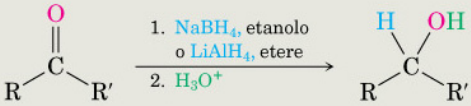
Alcoli e fenoli: sommario

1. Sintesi degli alcoli
   - (a) Riduzione dei composti carbonilici (Paragrafo 17.5)
     - (1) Aldeidi



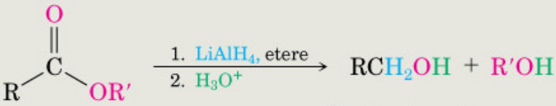
Alcol primario

     - (2) Chetoni



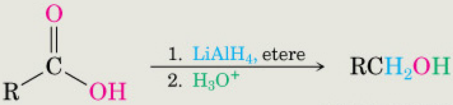
Alcol secondario

     - (3) Esteri



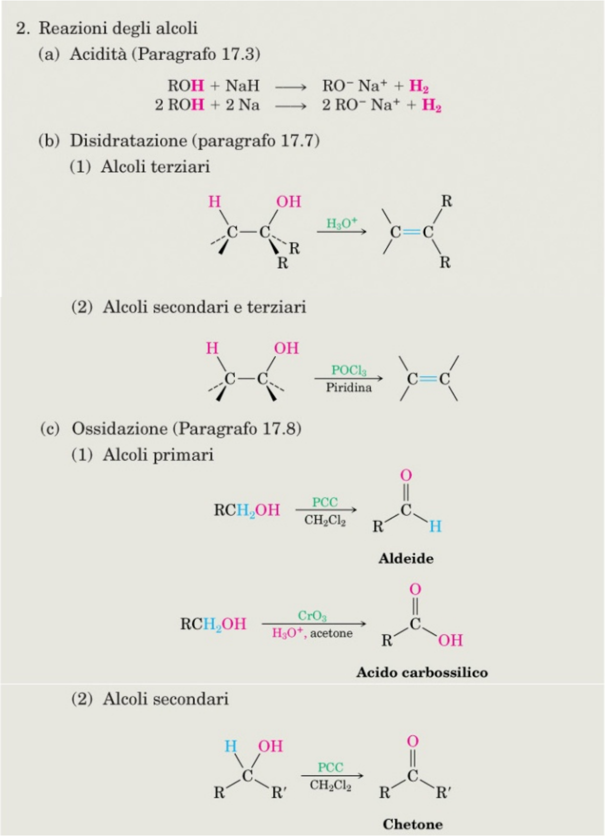
Alcol primario

     - (4) Acidi carbossilici



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

$\xrightarrow{H_3O^+}$

(2) Alcoli secondari e terziari

$\xrightarrow[\text{Piridina}]{POCl_3}$

(c) Ossidazione (Paragrafo 17.8)

(1) Alcoli primari

$RCH_2OH \xrightarrow[CH_2Cl_2]{PCC}$

Aldeide

$RCH_2OH \xrightarrow[H_3O^+,\ \text{acetone}]{CrO_3}$

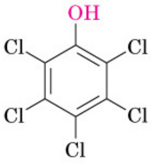
Acido carbossilico

(2) Alcoli secondari

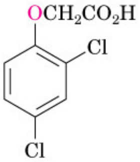
$\xrightarrow[CH_2Cl_2]{PCC}$

Chetone

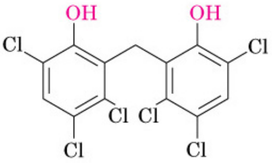
Fenoli: derivati



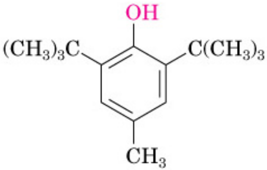
Pentaclorofenolo
(conservante del legno)



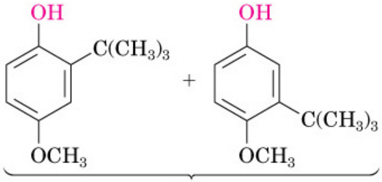
Acido 2,4-diclorofenossiacetico,
2,4-D (erbicida)



Esaclorofene
(antisettico)



BHT



BHA

Idrossitoluene butilato

Idrossianisolo butilato

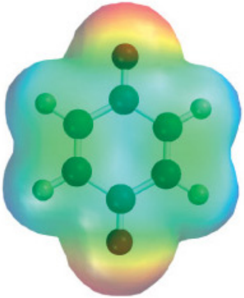
Conservanti per alimenti

Fenoli: ossidazione

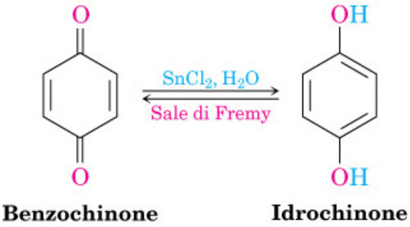
Ossidazione avviene con meccanismo radicalico

Fenolo

Benzochinone (79%)



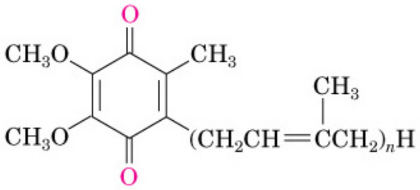
Composti usati come agenti redox: facilmente ossidabili e riducibili



Benzochinone

Idrochinone

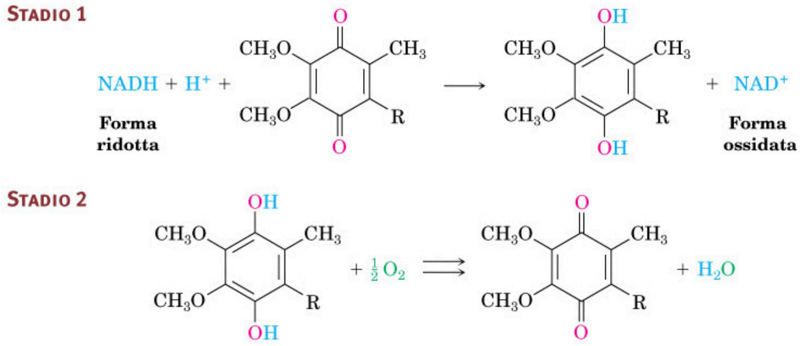
Fenoli: ossidazione



Ubichinoni (*n* = 1–10)

Coenzimi Q: ossidanti biologici

Importanti per il funzionamento delle cellule



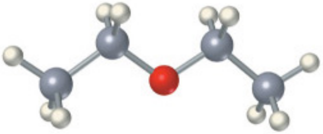
NADH: riducente biologico

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

Reazione che libera energia

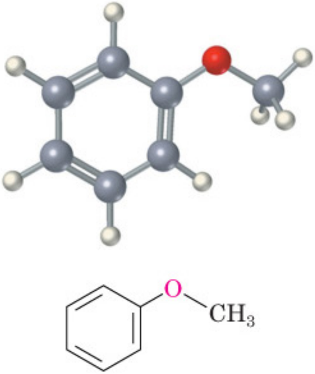
Eteri, tioli e solfuri

Eteri: due gruppi organici legati allo stesso atomo di ossigeno

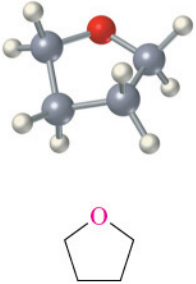


$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$

Dietil etere



Anisolo
(Fenil metil etere)



Tetraidrofurano
(etere ciclico)

Anestetico
e solvente

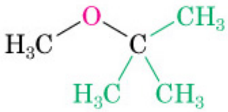
Industria profumi

solvente

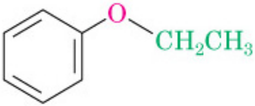
Stabili, poco reattivi, ma possono dar luogo a perossidi che sono esplosivi

Eteri: nomenclatura

Composti semplici: alchil1-alchil2-etere



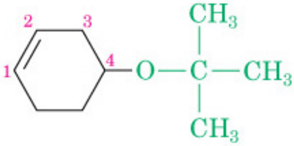
***tert*-Butil metil etere**



Etil fenil etere

In presenza di altri gruppi funzionali si denominano come sostituenti alcossilici

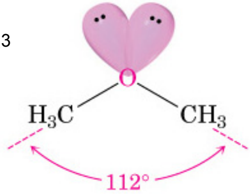
***p*-Dimetossi benzene**

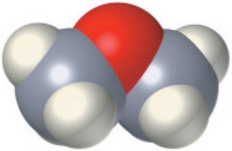


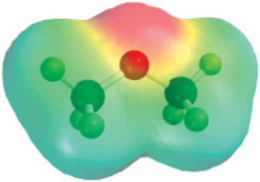
4-*tert*-Butossi-1-cicloesene

Eteri: proprietà

sp^3

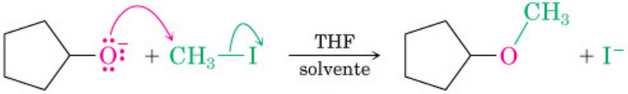






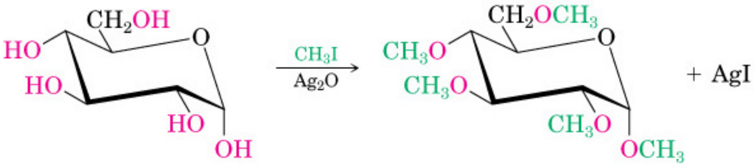
Hanno momento dipolare e perciò punti di ebollizione più alti dei rispettivi alcani

Eteri: preparazione



Ione ciclopentossido

Ciclopentil metil etere
(74%)



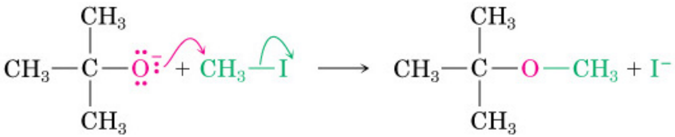
α-D-Glucosio

α-D-Glucosio pentametil etere
(85%)

Eteri: preparazione

Alcossido sostituito con alogenuro poco sostituito

Reazione S_N2

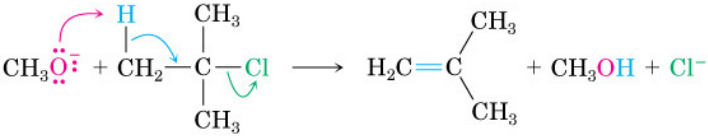


Ione *tert*-butossido

Iodometano

tert-Butil metil etere

Reazione E2



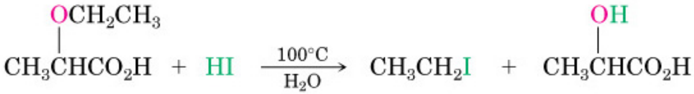
Ione metossido

2-Cloro-2-metilpropano

2-Metilpropene

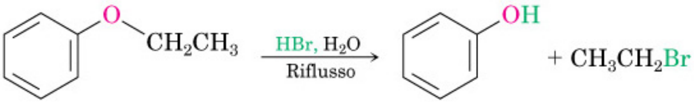
Eteri: reattività

Subiscono scissione ad opera di acidi forti



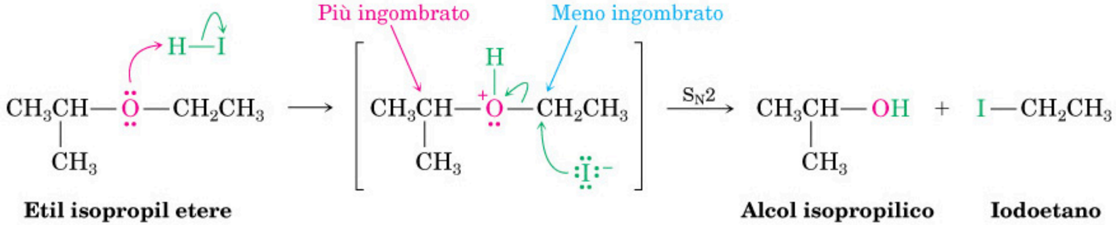
$$\mathrm{CH_3\overset{\overset{OCH_2CH_3}{|}}{C}HCO_2H} + \mathrm{HI} \xrightarrow[\mathrm{H_2O}]{100^\circ\mathrm{C}} \mathrm{CH_3CH_2I} + \mathrm{CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{C}HCO_2H}$$

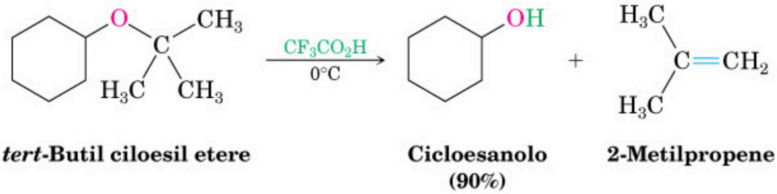
Acido 2-etossipropanoico **Iodoetano** **Acido lattico**



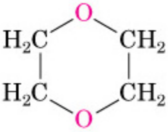
Etil fenil etere **Fenolo** **Bromoetano**

Eteri: reattività

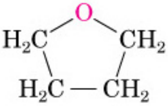




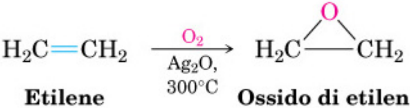
Eteri ciclici: epossidi



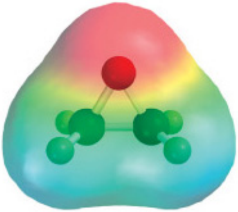
1,4-Diossano



Tetraidrofurano



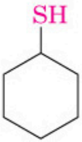
Etilene **Ossido di etilene**



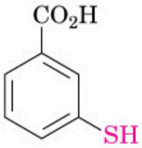
Tioli e solfuri

CH_3CH_2SH

Etantiolo



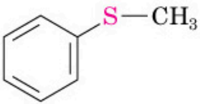
Cicloesantiolo



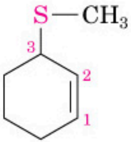
Acido *m*-mercaptobenzoico

$CH_3—S—CH_3$

Dimetil solfuro



Metil fenil solfuro



3-(Metiltio)cicloesene