

ALCOLI e FENOLI

Argomenti trattati:

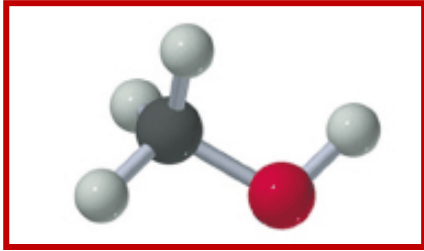
Alcoli: nomenclatura e proprietà chimico-fisiche. Comportamento acido-base degli alcoli.

Fenoli: comportamento acido-base dei fenoli; effetto dei sostituenti sull'acidità.

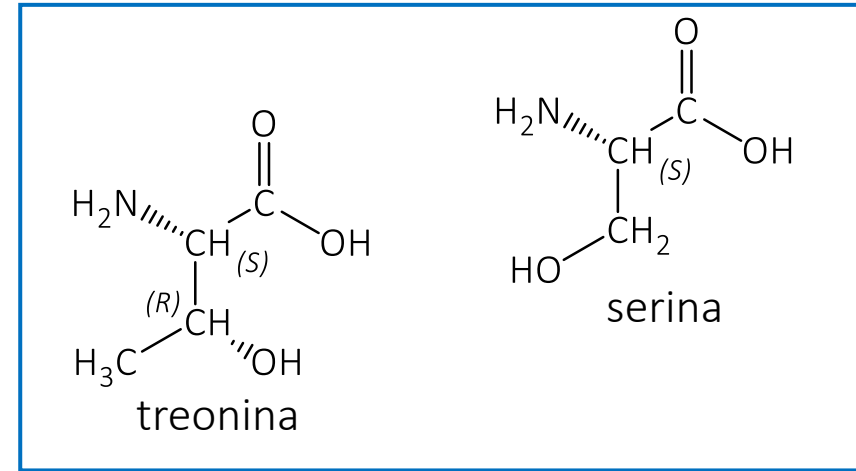
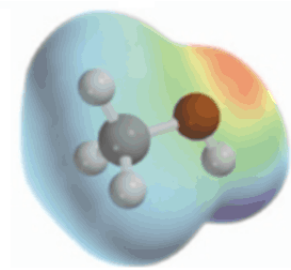
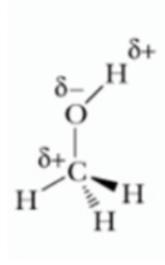
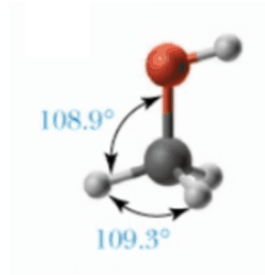
Principali reazioni degli alcoli: sostituzione nucleofila; disidratazione; ossidazione.

Bruice: cap. 8 (par. 1-5)

alcoli

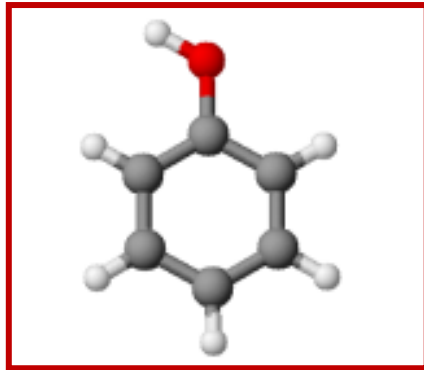


sia C che O sono ibridati sp^3

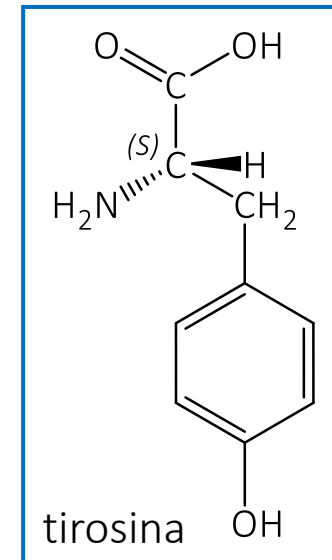


- ✓ H di un idrocarburo sostituito con -OH
- ✓ presenza del gruppo funzionale -OH

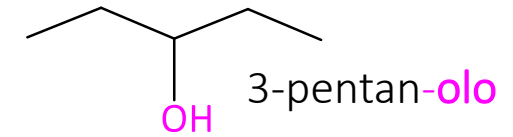
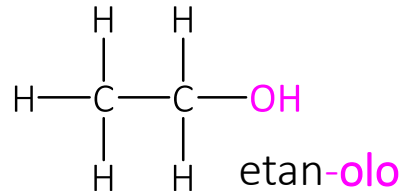
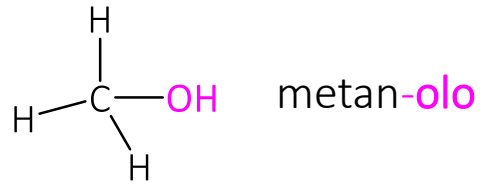
fenoli



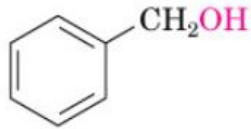
C sp^2 mentre O sp^3



Per indicare il gruppo funzionale -OH la nomenclatura **IUPAC** usa il **suffisso -olo**



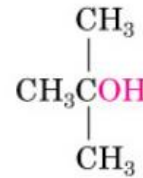
Sono spesso utilizzati anche **NOMI COMUNI** per alcuni alcoli:



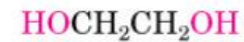
Alcol benzilico
(Fenil metanolo)



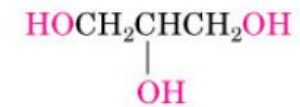
Alcol allylico
(2-Propen-1-olo)



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

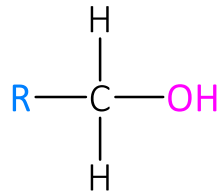


Glicole etilico
(1,2-Etandiolo)

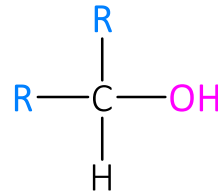


Glicerolo
(1,2,3-Propantriolo)

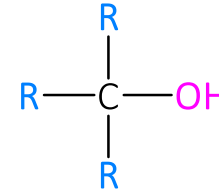
↓
Glicoli: composti con due gruppi
-OH su carboni adiacenti



alcol
primario



alcol
secondario



alcol
terziario

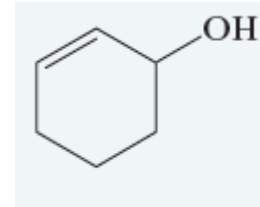
Esempi



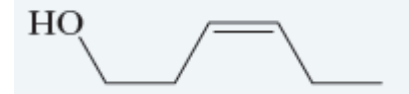
2-propen-1-olo



2,2-dimetil-1,4-butandiolo



2-cicloesenolo



cis-3-esen-1-olo

STRATEGIA

1. individua la catena più lunga di atomi di carbonio, in modo da assegnare al gruppo OH il numero più basso
2. l'alcol è **insaturo**, il nome deve rispettare la formula generale **#-alchen-#-olo**
3. vi sono **due gruppi —OH**, il composto è denominato come **##-alcandiolo** se è saturo o come **#-alchen-##-diolo** se è insaturo

nomenclatura alcoli

1

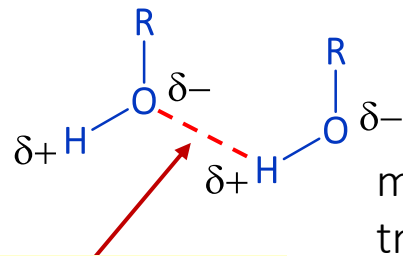
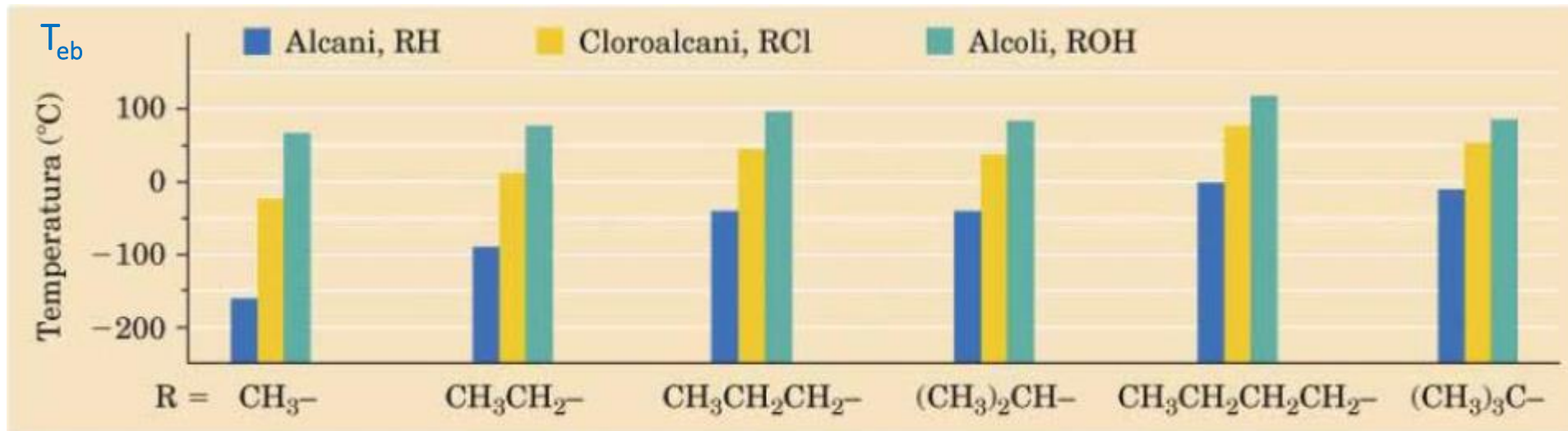
assegna il nome IUPAC al seguente composto



Inserisci la risposta

+ Aggiungi nuovo

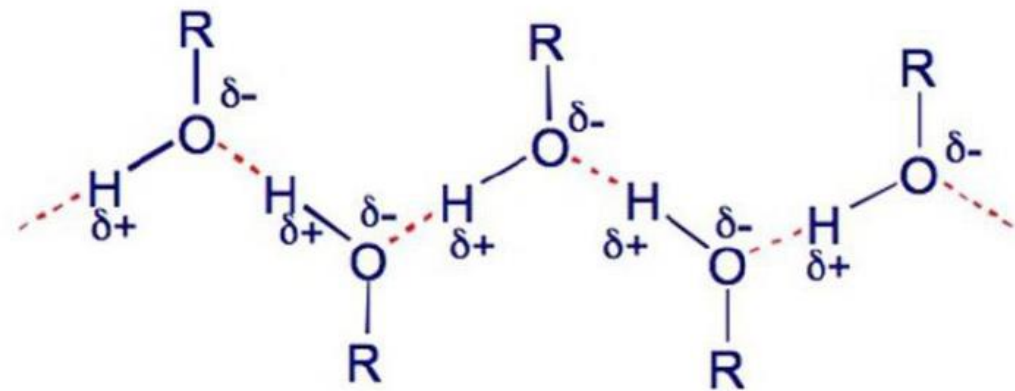
Proprietà chimico-fisiche



legami a idrogeno

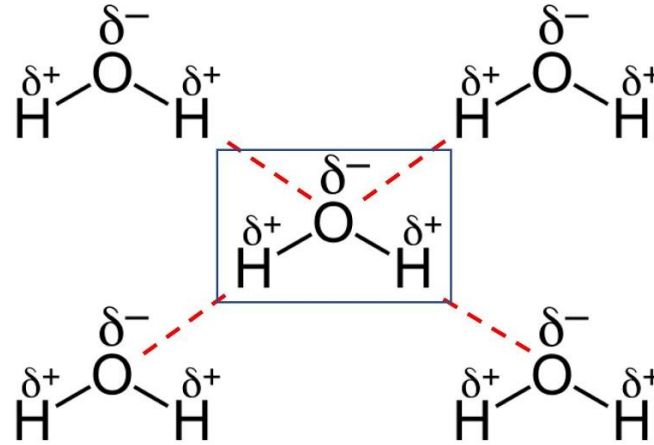
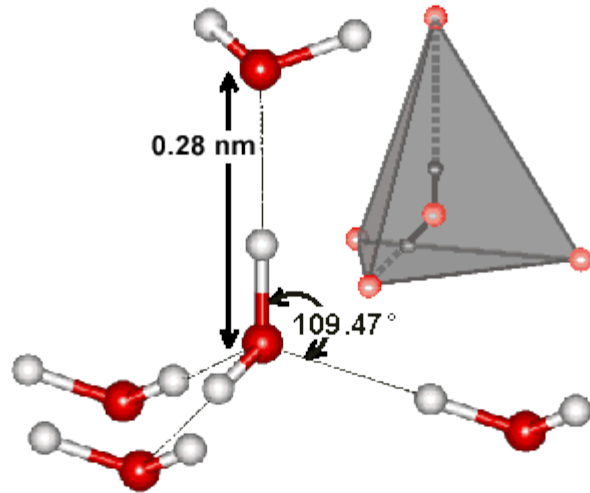
molecole polari interagiscono tra loro attraverso legami a H

T_{eb} elevate

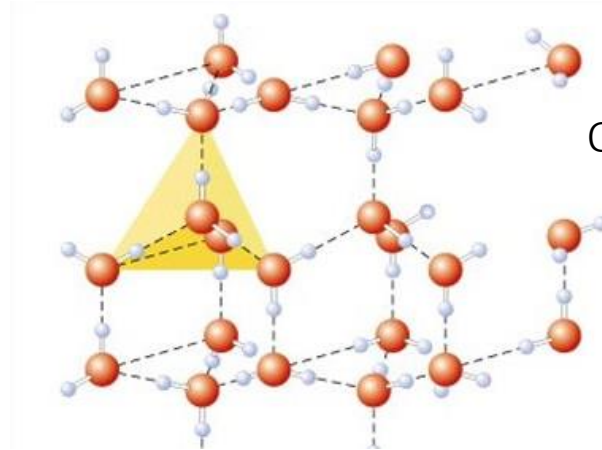


Legame a idrogeno si instaura tra **idrogeni legati ad atomi elettronegativi** (O, N, F) e una **coppia di elettroni di non legame** sull'atomo elettronegativo di un'altra molecola

Esempio di interazione dipolo-dipolo
2,5 Kcal/mol
interazioni deboli



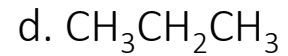
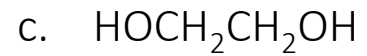
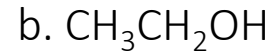
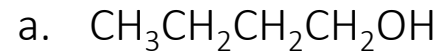
Effetto cooperativo



Ogni molecola d'acqua può formare 4 legami H



Ordina per punto di ebollizione CRESCENTE i seguenti composti:
(i valori dei p.eb. In °C sono: -42, 78, 117, 198)

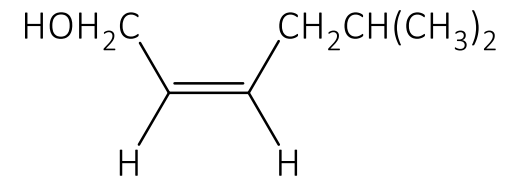
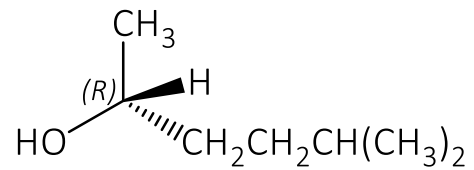


d. < b. < a. < c.

Disegna la formula di struttura dei seguenti composti:

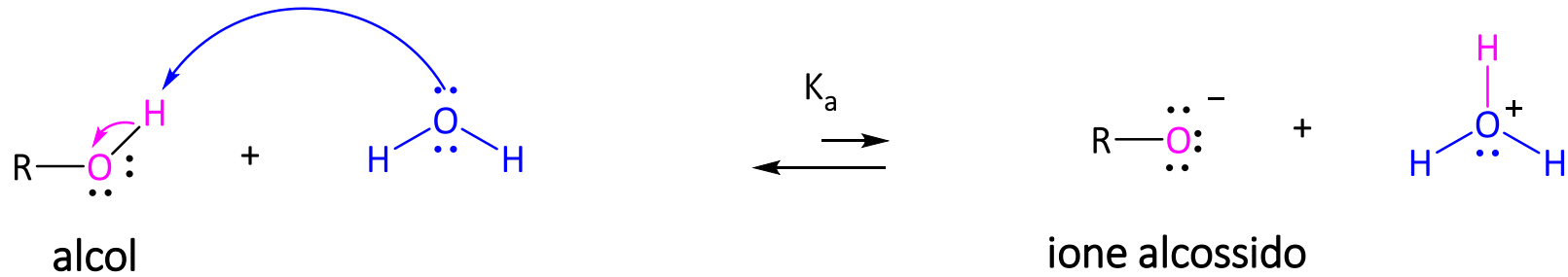
(*R*)-5-metil-2-esanolo

(*Z*)-5-metil-2-esen-1-olo



PROPRIETÀ ACIDO-BASE DEGLI ALCOLI

ACIDO

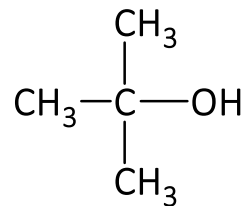


Da cosa dipende la forza di un acido H-A?

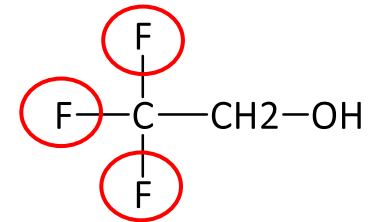
- ✓ dalla forza del legame H-A
- ✓ dalla stabilità della base coniugata A⁻
- ✓ dalla capacità del solvente di stabilizzare gli ioni che si formano (solvatazione)



pK_a=16



pK_a=18



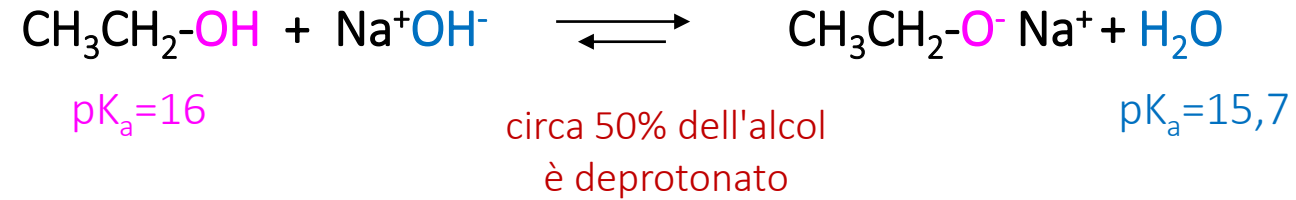
pK_a=12,4

Gruppi elettroni attrattori (F) stabilizzano la carica negativa della base coniugata

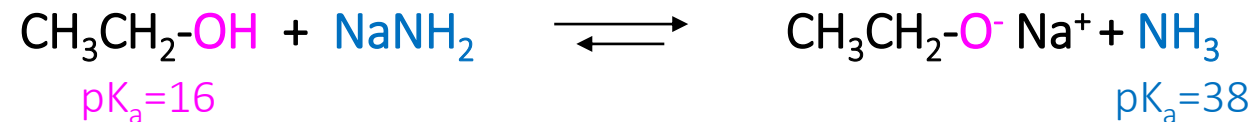
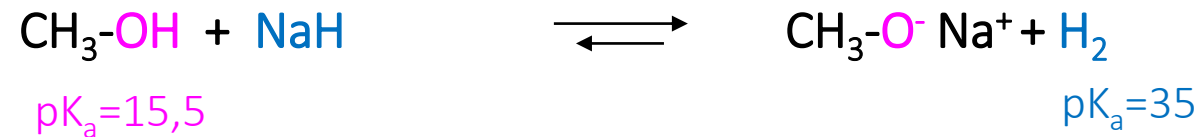
In che direzione sarà spostato l'equilibrio?

Alcoli + base

NELLE REAZIONI ACIDO-BASE L'EQUILIBRIO E' SPOSTATO VERSO L'ACIDO O LA BASE PIU' DEBOLE

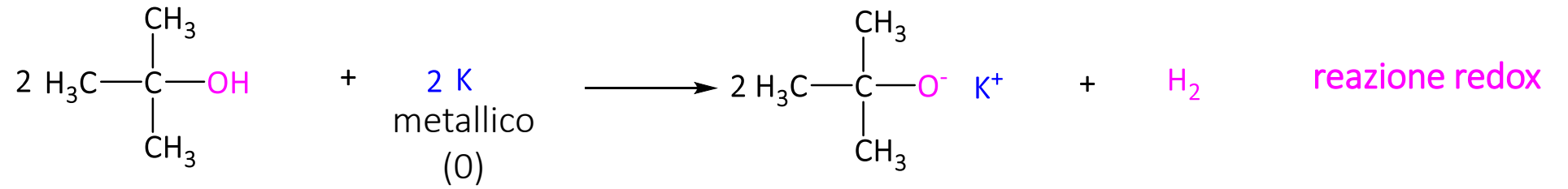


Per spostare l'equilibrio verso la forma deprotonata dell'alcol servono basi molto forti

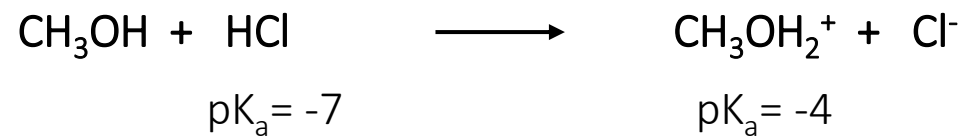
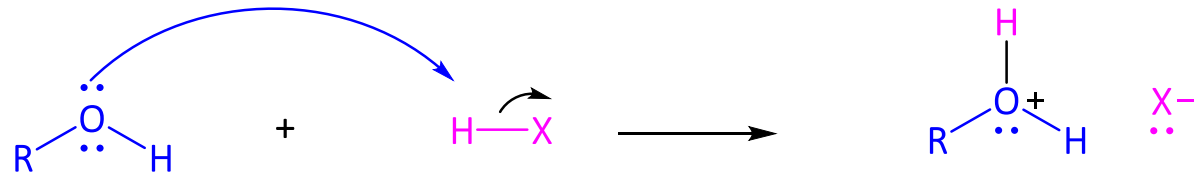


Tanto maggiore è la differenza tra le pKa degli acidi coinvolti nella reazione acido-base tanto più l'equilibrio sarà spostato verso l'acido più debole

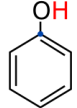
Alcoli + metalli alcalini



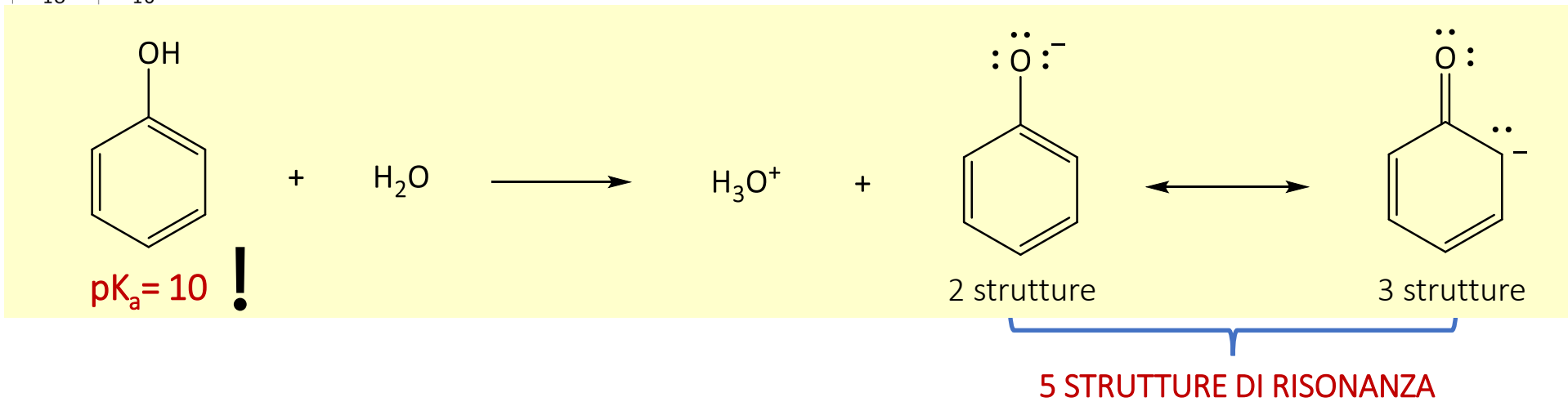
BASE



Servono acidi molto forti per protonare un alcol

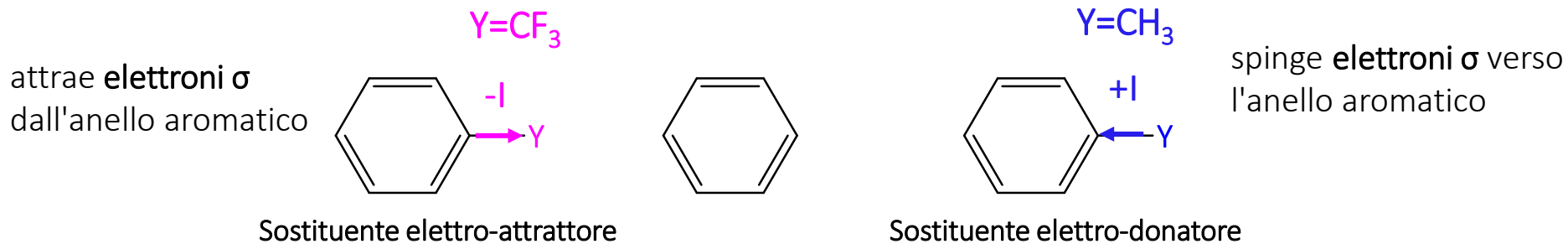
CH_3OH	$\text{R-CH}_2\text{OH}$	$\text{R}-\overset{\text{R}_2}{\underset{ }{\text{C}}}\text{OH}$	$\text{R}-\overset{\text{R}_2}{\underset{\text{R}_3}{\text{C}}}\text{OH}$	
metilico	1°	2°	3°	fenolo
15,5	16	17	18	10

FENOLI



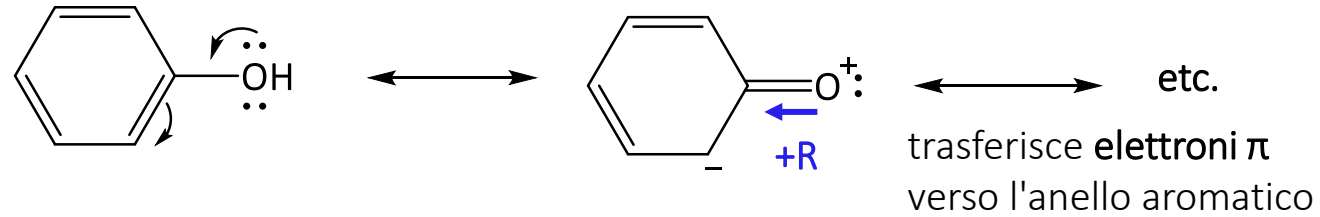
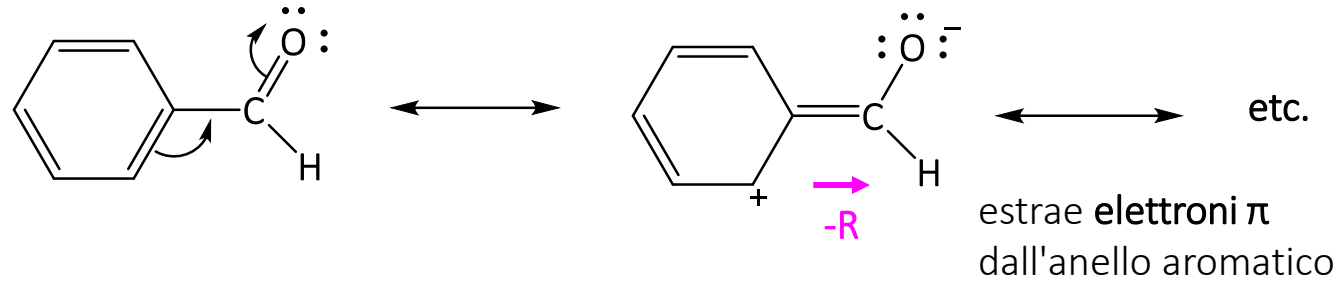
Sostituenti nell'anello aromatico influenzano le proprietà acido-base e la reattività dei composti aromatici

INDUTTIVO



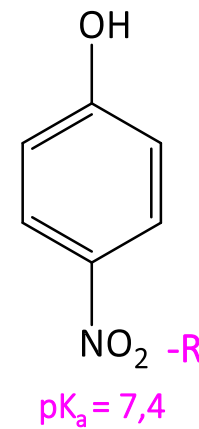
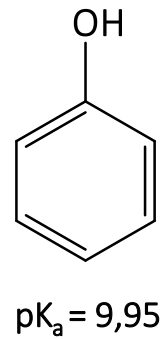
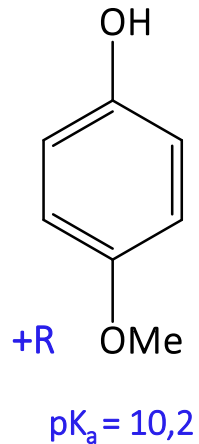
influenzano la densità degli elettroni delocalizzati mediante 2 effetti: INDUTTIVO e di RISONANZA

RISONANZA



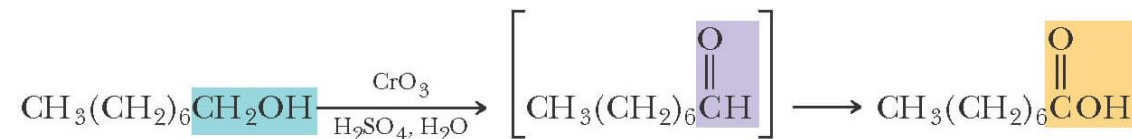
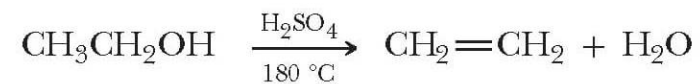
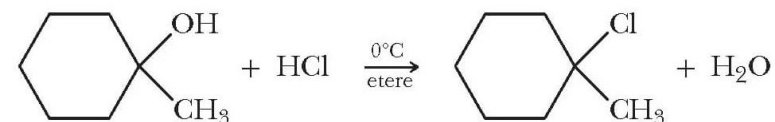
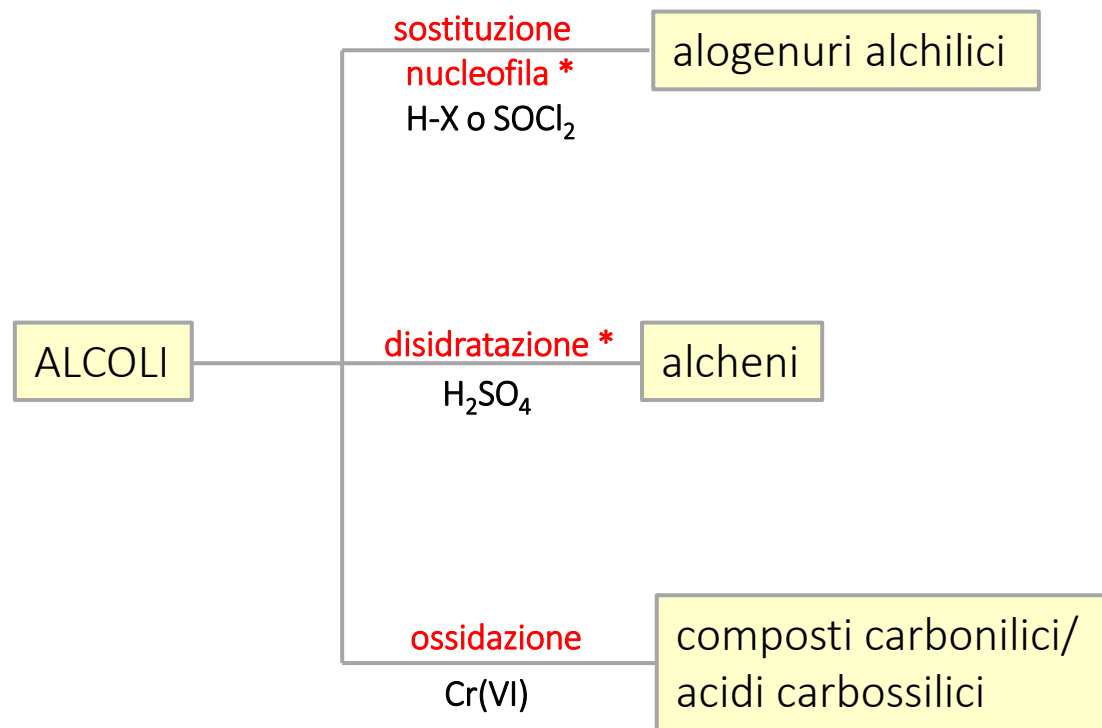
Qual è l'effetto dei sostituenti sull'acidità dei fenoli?

gruppo elettron-donatore
diminuisce l'acidità



gruppo elettron-attrattore
aumenta l'acidità

PRINCIPALI REAZIONI DEGLI ALCOLI

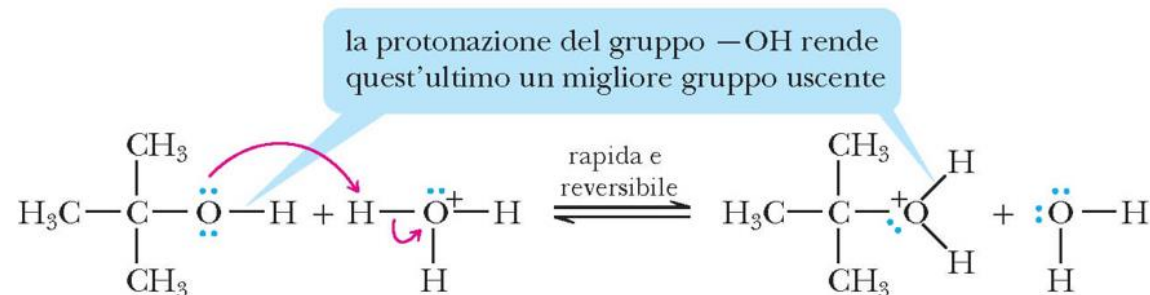


* Il gruppo -OH è un cattivo gruppo uscente è necessario trasformarlo in un gruppo uscente efficiente

SOSTITUZIONE NUCLEOFILA DEGLI ALCOLI

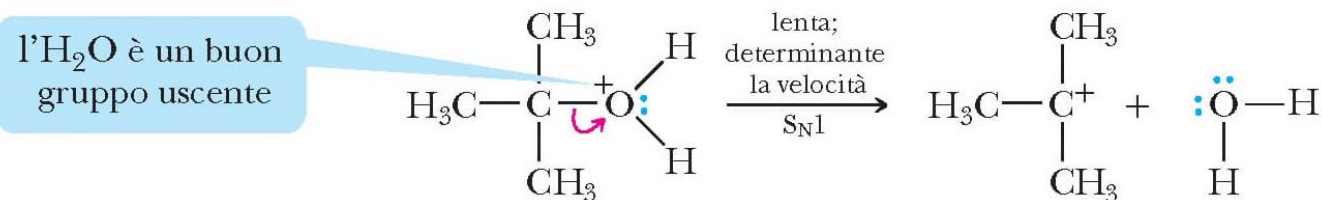
! Il meccanismo dipende dal tipo di substrato

STADIO 1: *addizione di un protone*

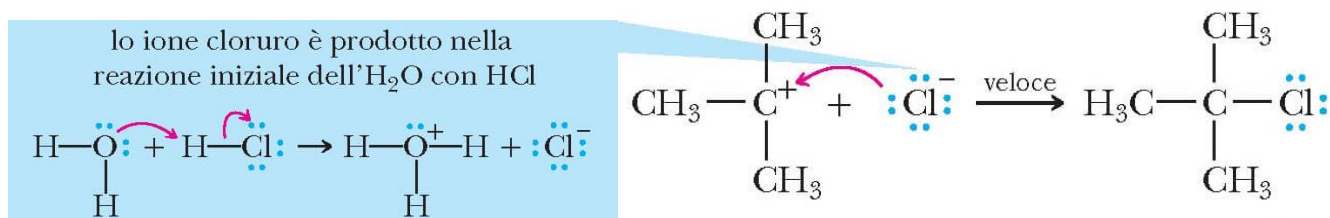


Reazione S_N1

STADIO 2: *rottura del legame e formazione di un carbocatione stabile*



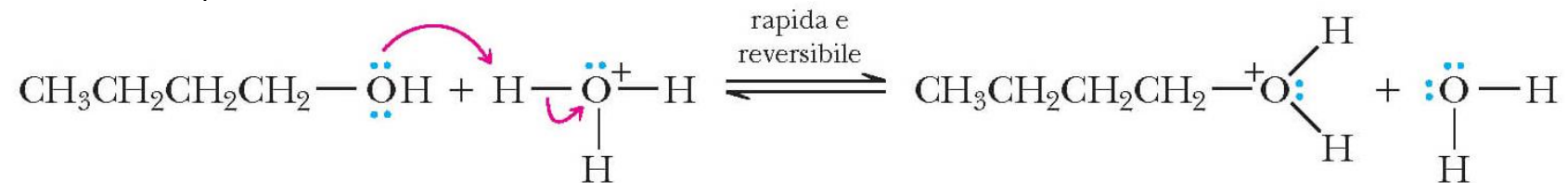
STADIO 3: *reazione tra un nucleofilo e un elettrofilo con formazione di un nuovo legame covalente*



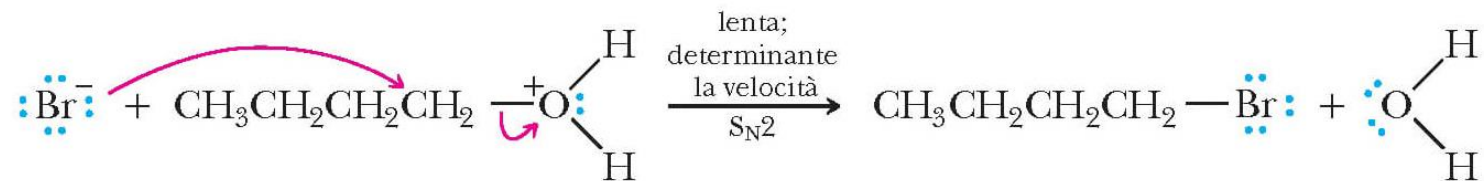
Alcoli 2° e 3° danno reazioni S_N1 con HX

Reazione S_N2

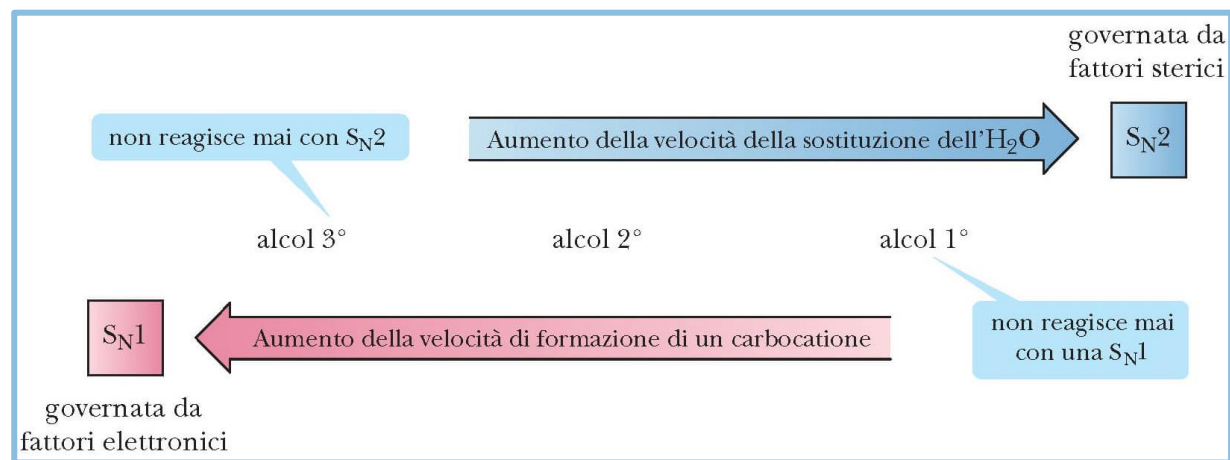
STADIO 1: *addizione di un protone*



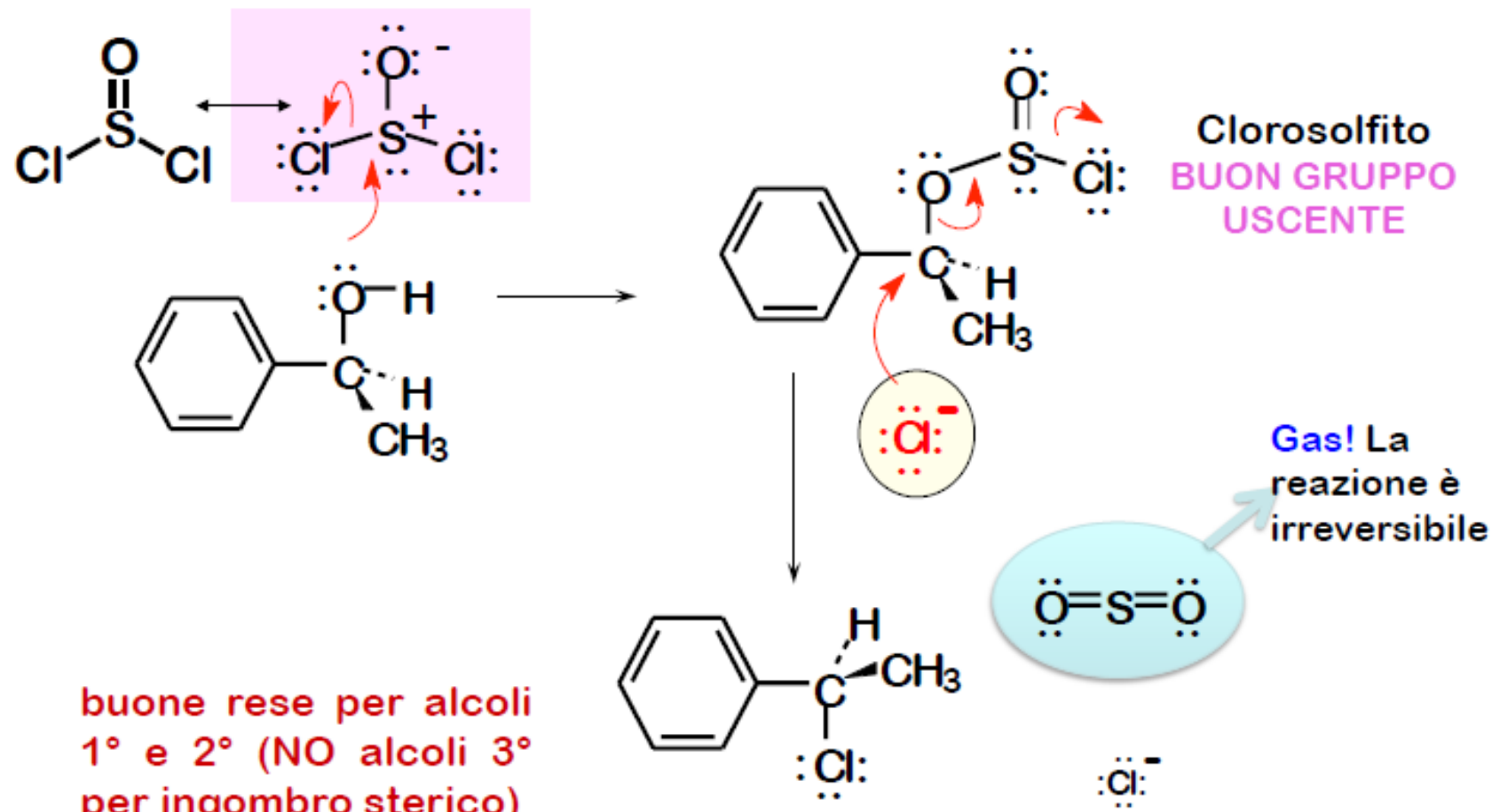
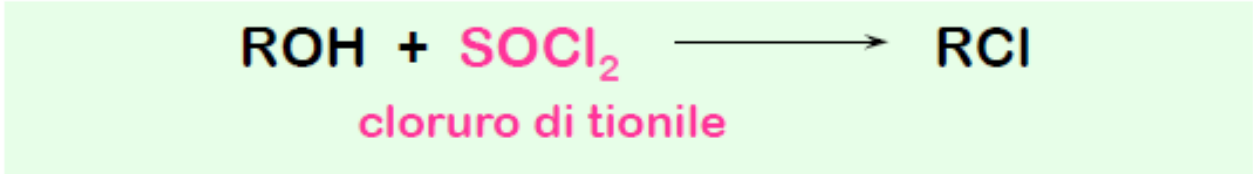
STADIO 2: *reazione tra un nucleofilo e un elettrofilo con formazione di un legame C-X*



Alcoli 1° danno reazioni S_N2 con HX



- Sintesi di cloruri alchilici da alcoli con **CLORURO di TIONILE**

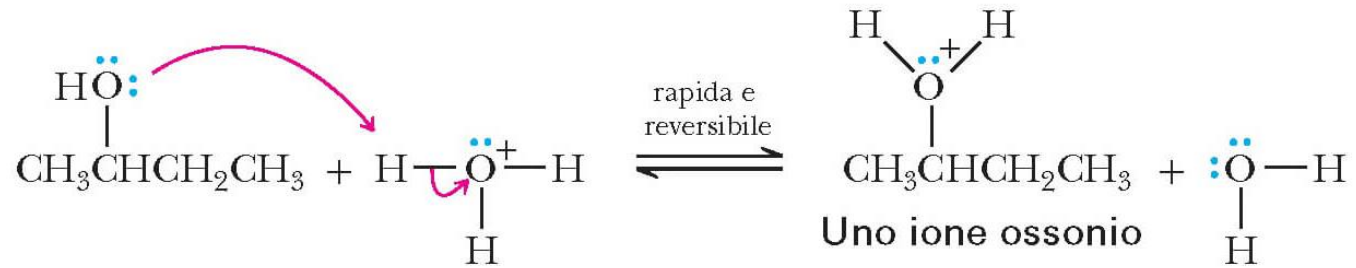


DISIDRATAZIONE DEGLI ALCOLI

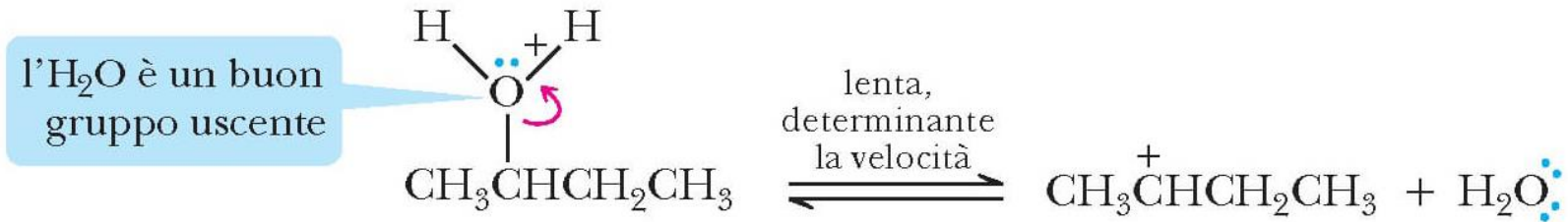
La disidratazione di un alcol richiede ACIDO (H_2SO_4 oppure H_3PO_4) e CALORE. Il meccanismo dipende dal TIPO DI SUBSTRATO

Meccanismo E1 (alcol 2° e 3°)

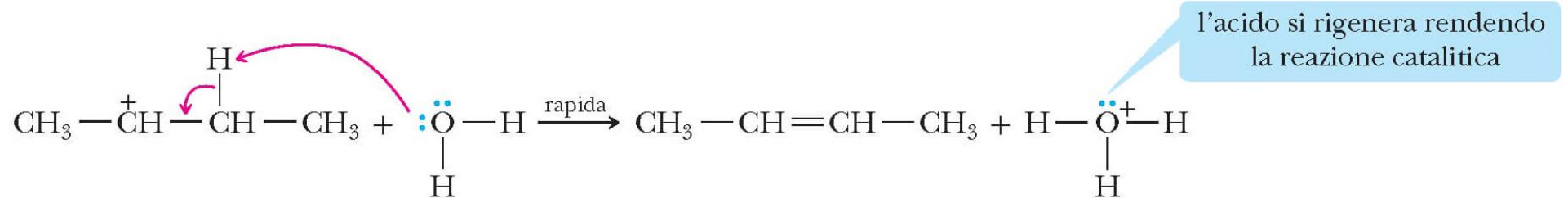
STADIO 1

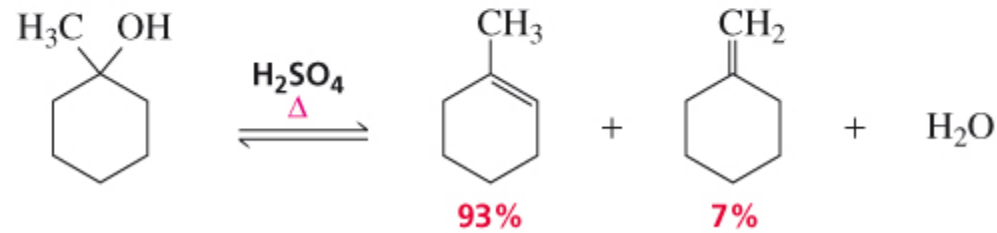
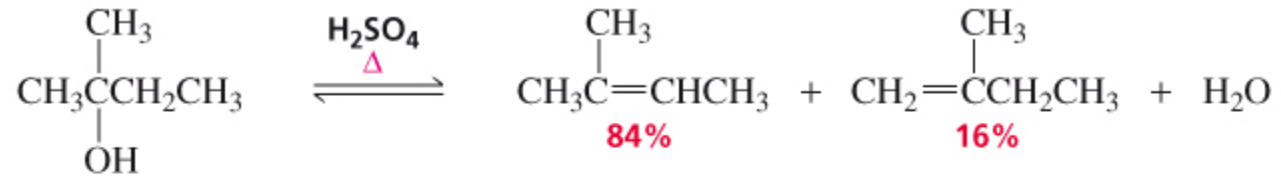


STADIO 2

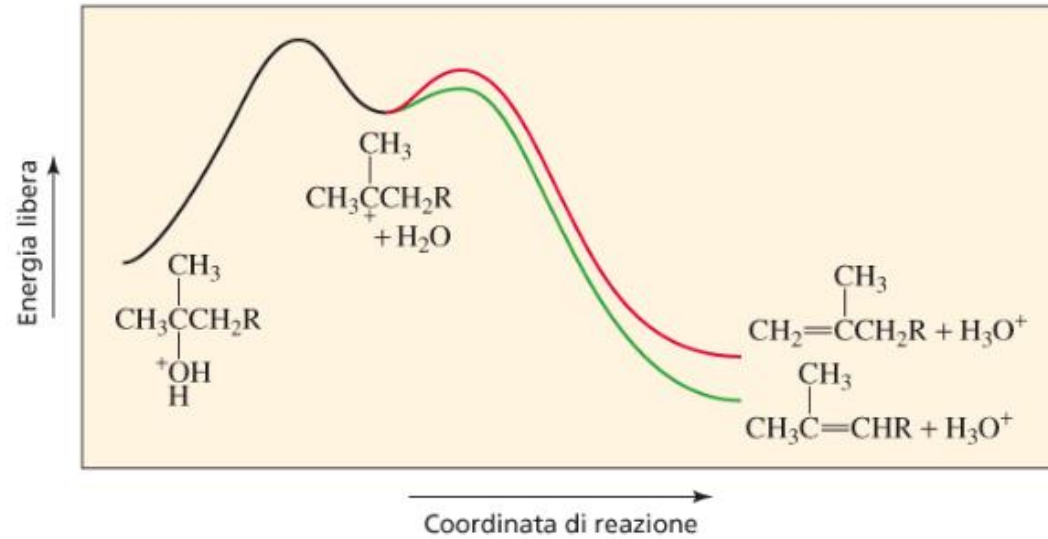


STADIO 3

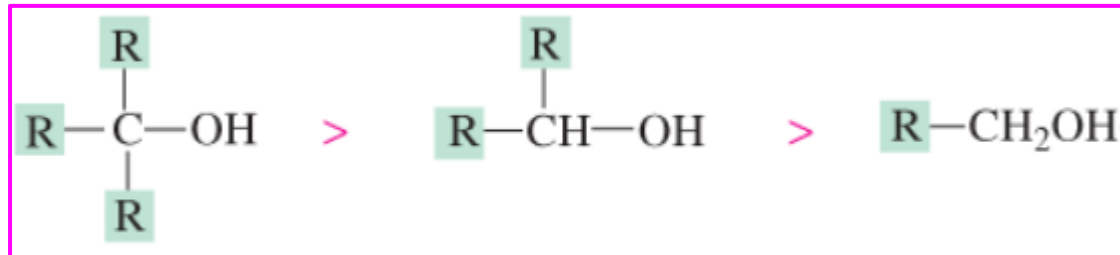




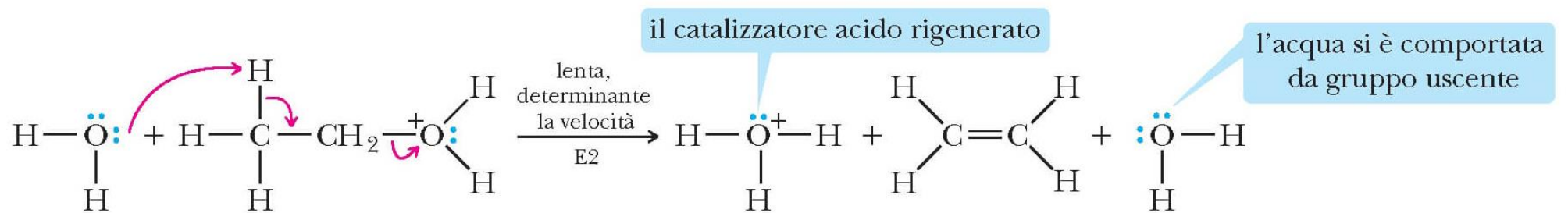
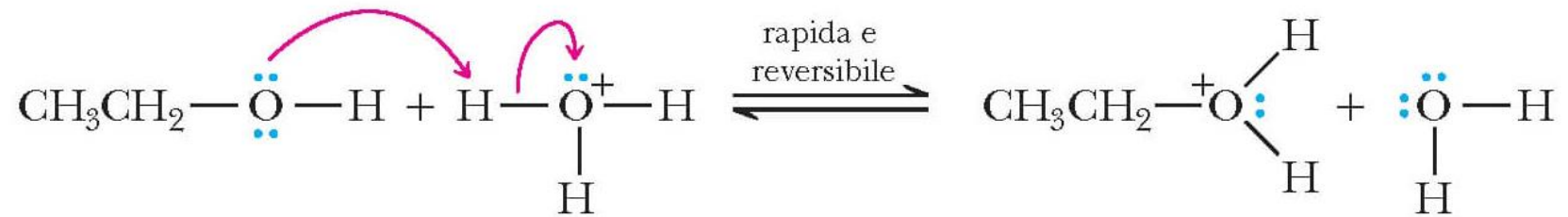
REAZIONE STEREO-
e
REGIO-SELETTIVA



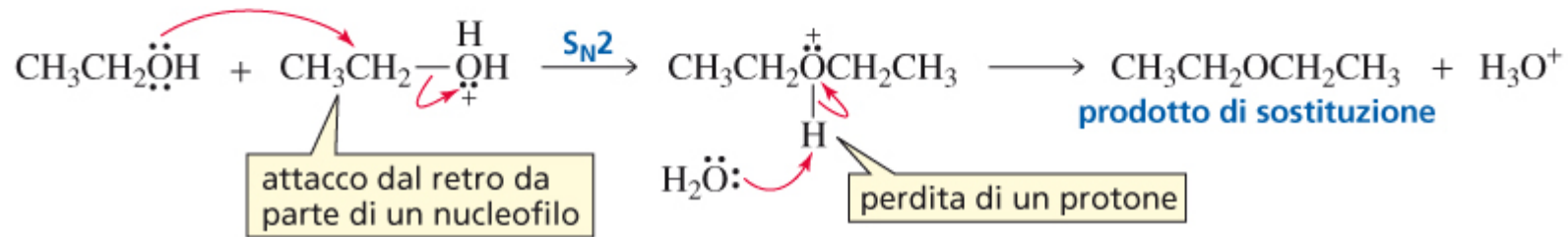
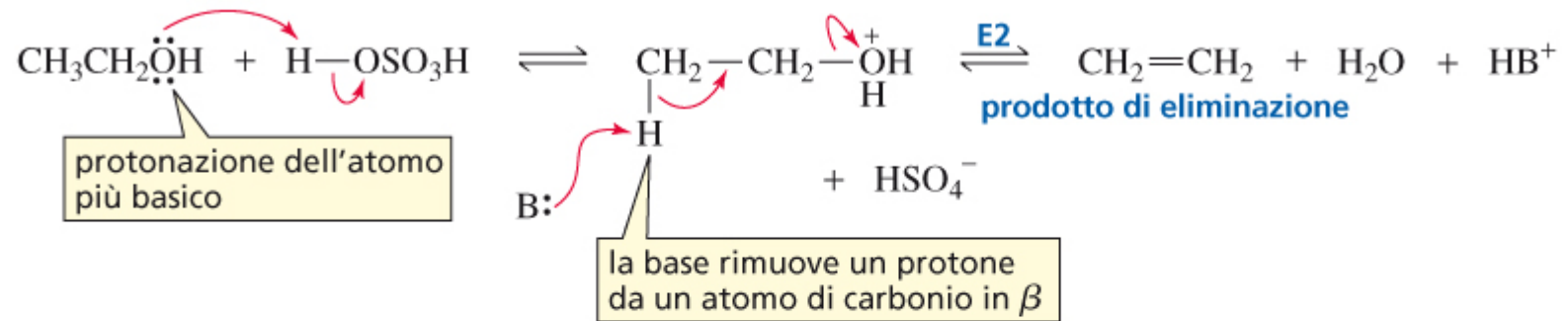
TENDENZA ALLA DISIDRATAZIONE



Meccanismo E2
(alcol 1°)

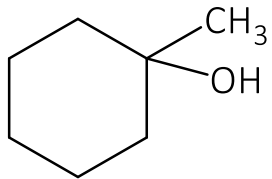
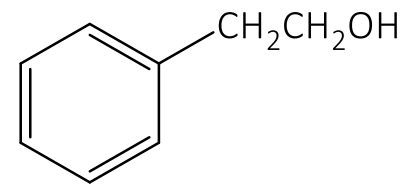
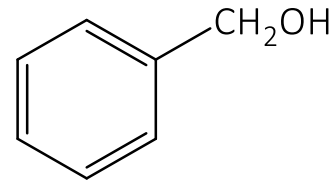
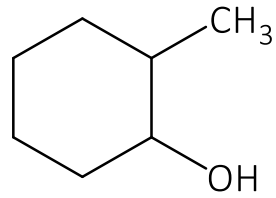
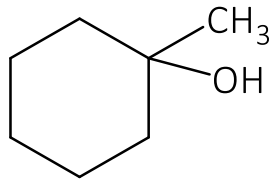


La disidratazione con meccanismo E2 di un alcol primario è in competizione con la reazione S_N2 che porta alla formazione di un etere

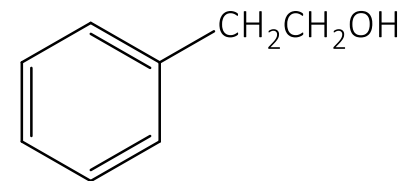


Esempi

Quale alcol subisce più velocemente disidratazione per riscaldamento in presenza di H_2SO_4 ?

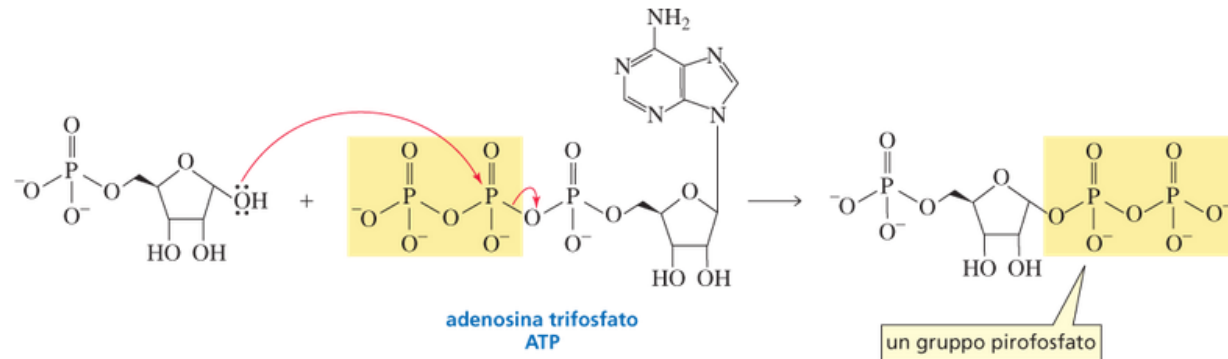


terziario



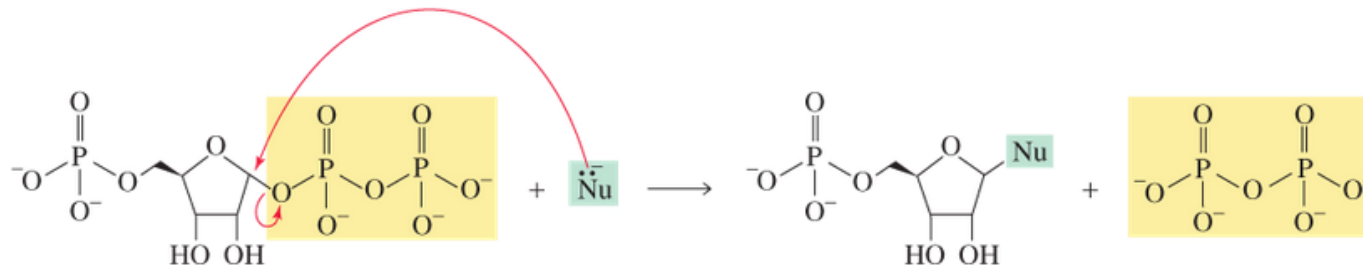
Attivazione di un gruppo OH nei sistemi biologici

- ✓ le cellule non possono convertire OH in un buon gruppo uscente per protonazione....pH fisiologico 7.4 (NO acidi forti)
- ✓ i nucleofili nelle cellule sono generalmente ammine...a pH acido sarebbero protonate...quindi non più nucleofile

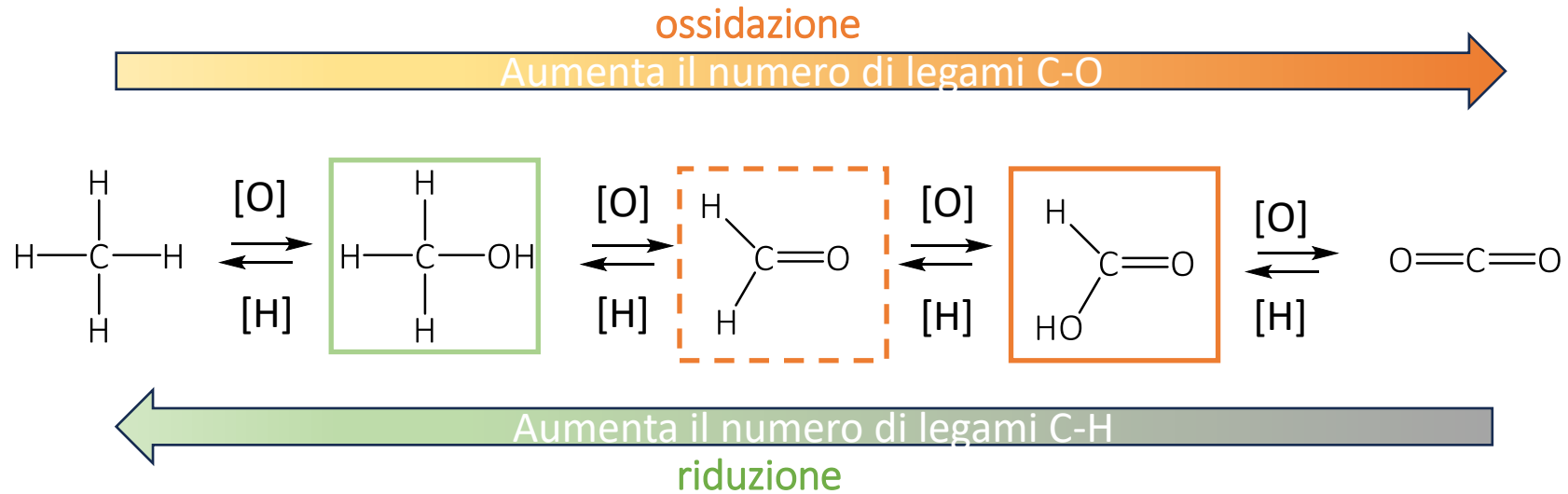


Il gruppo OH di uno zucchero (ribosio) è stato convertito in un buon gruppo uscente

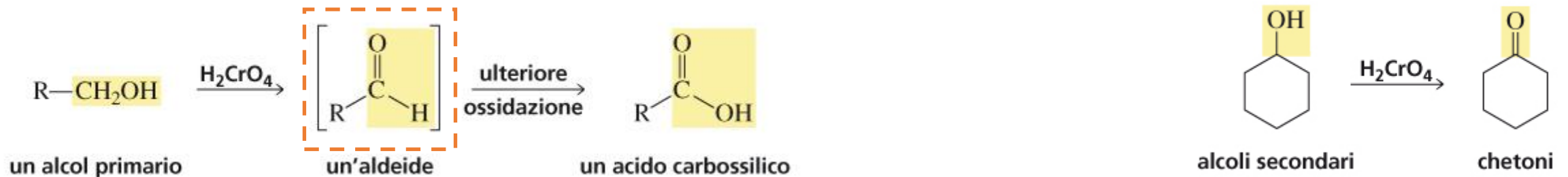
La specie attivata può ora reagire con nucleofili



OSSIDAZIONE



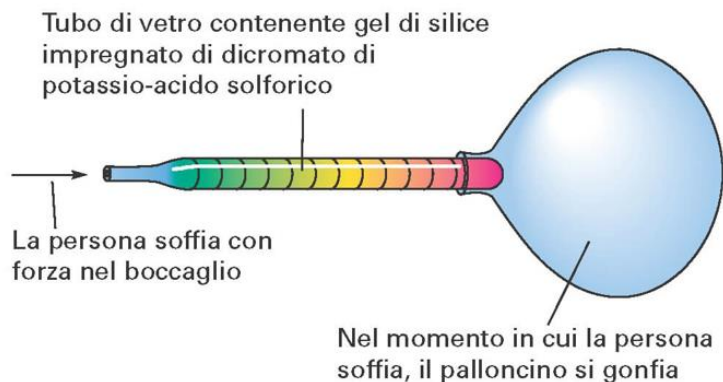
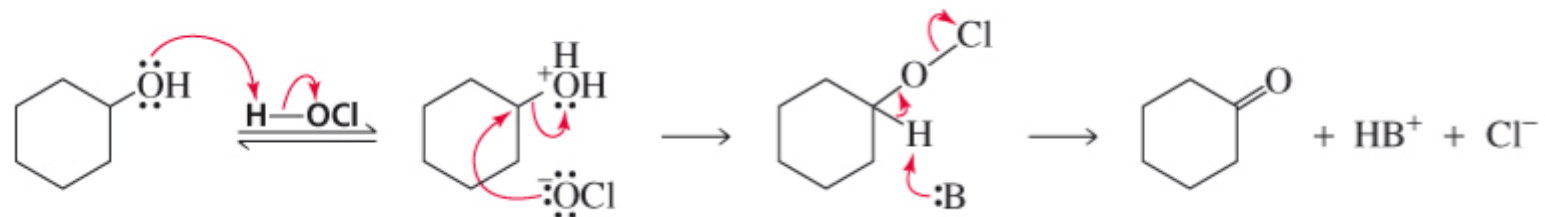
UN PRODOTTO E' OSSIDATO SE HA PIÙ OSSIGENI O MENO IDROGENI DEL REAGENTE



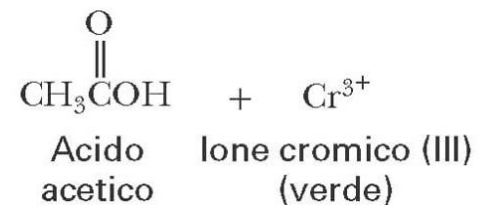
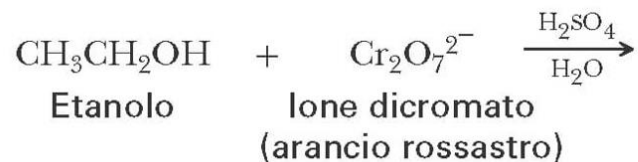
Con ox forti ($KMnO_4$; calore; H_2SO_4 ...) non si riesce a ottenere aldeide

alcoli terziari non possono essere ossidati

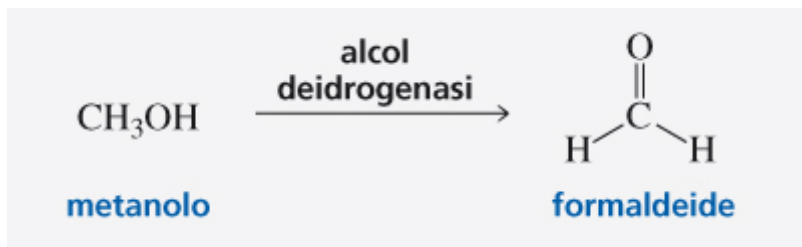
MECCANISMO DI OSSIDAZIONE DEGLI ALCOLI con HClO



ALCOL TEST

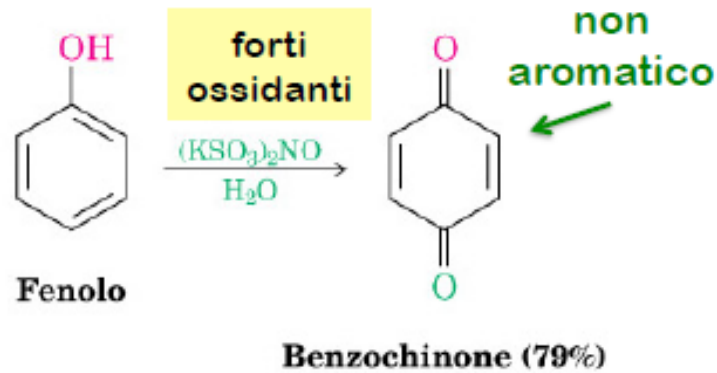


AVVELENAMENTO DA METANOLO

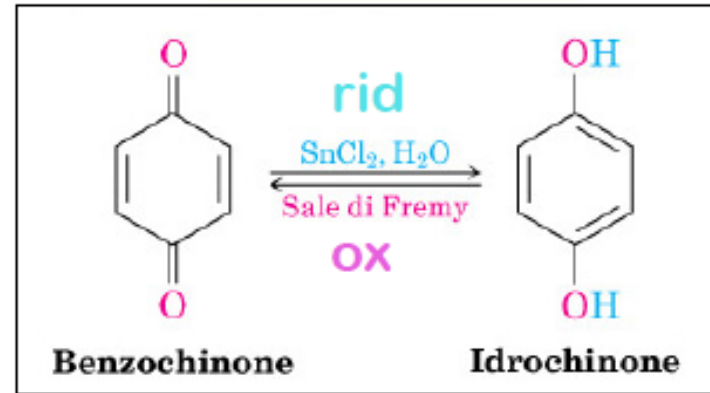


TOSSICA PER MOLTI TESSUTI

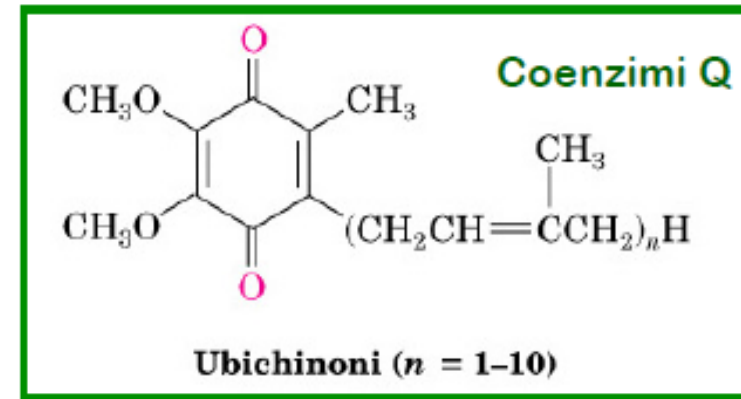
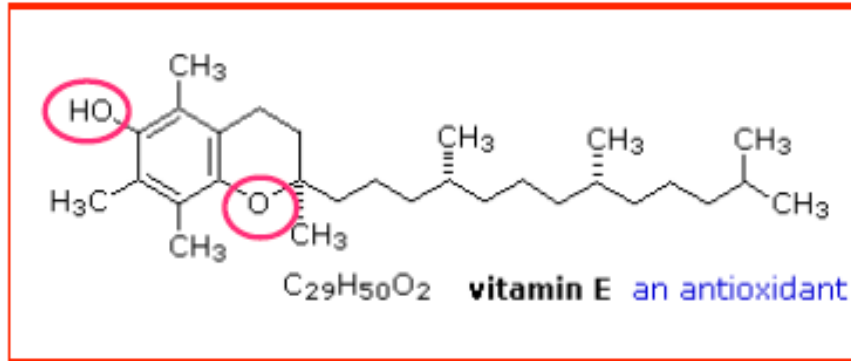
Ossidazione dei fenoli:



Coppia redox



Nei sistemi biologici:



Ossidanti biologici importanti per il funzionamento delle cellule

I fenoli agiscono da antiossidanti e i chinoni da ossidanti

Esempi

Indica il/i prodotto/i delle seguenti reazioni:

