

# ALCOLI e FENOLI

Argomenti trattati:

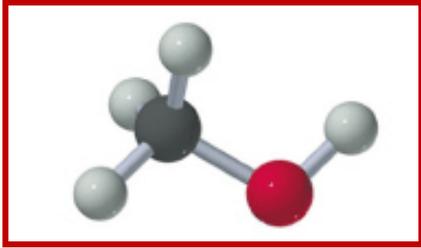
Alcoli: nomenclatura e proprietà chimico-fisiche. Comportamento acido-base degli alcoli.

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

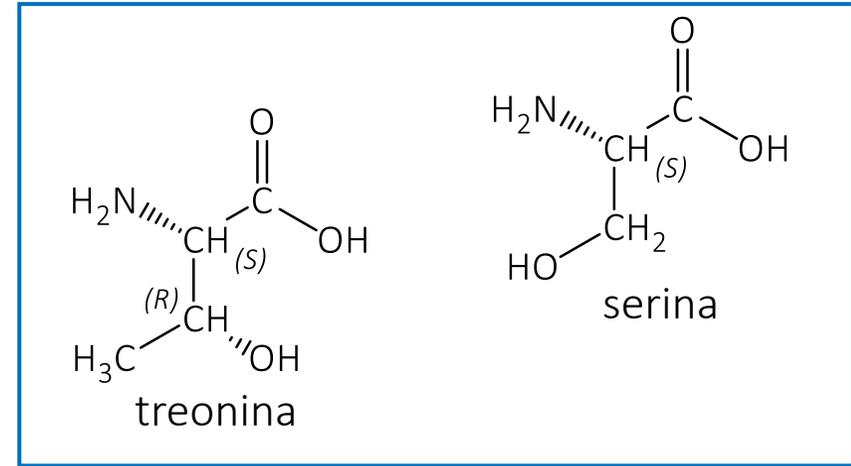
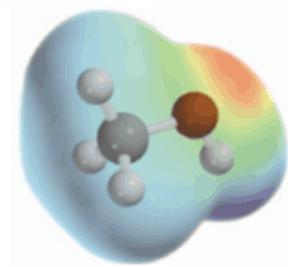
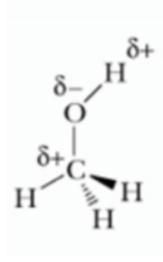
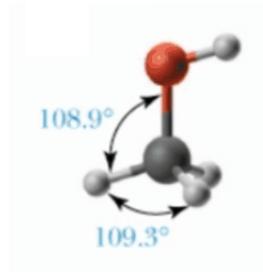
Principali reazioni degli alcoli: sostituzione nucleofila; disidratazione; ossidazione.

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

## alcoli

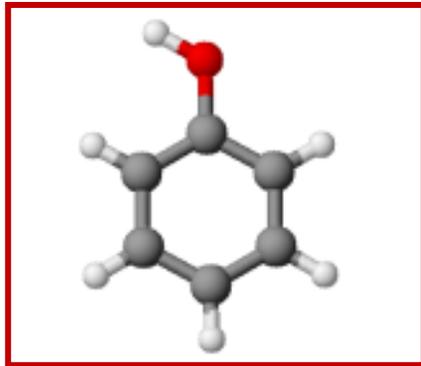


sia C che O sono ibridati  $sp^3$

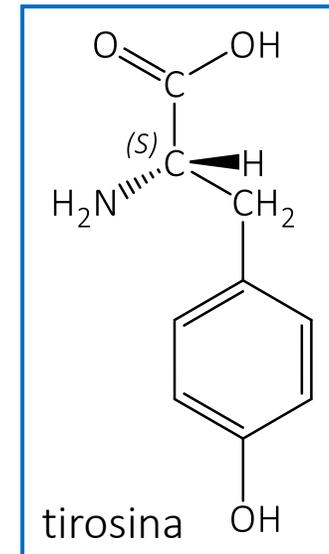


- ✓ H di un idrocarburo sostituito con -OH
- ✓ presenza del gruppo funzionale -OH

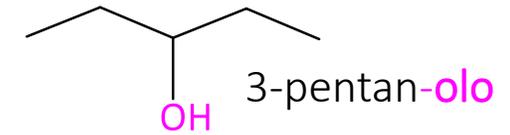
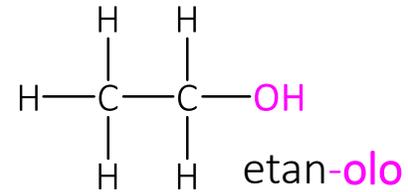
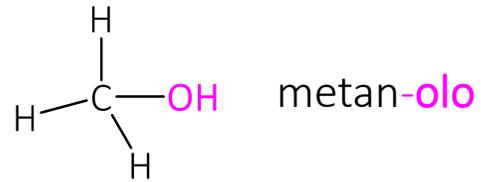
## fenoli



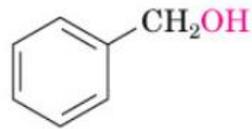
C  $sp^2$  mentre O  $sp^3$



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



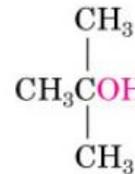
Sono spesso utilizzati anche **NOMI COMUNI** per alcuni alcoli:



**Alcol benzilico**  
(Fenil metanolo)



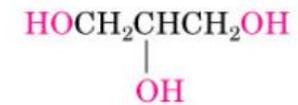
**Alcol allylico**  
(2-Propen-1-olo)



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

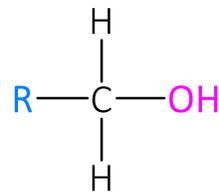


**Glicole etilenico**  
(1,2-Etandiolo)

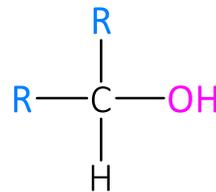


**Glicerolo**  
(1,2,3-Propantriolo)

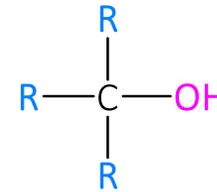
↓  
**Glicoli**: composti con due gruppi  
-OH su carboni adiacenti



alcol  
primario



alcol  
secondario



alcol  
terziario

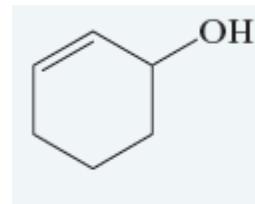
## Esempi



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

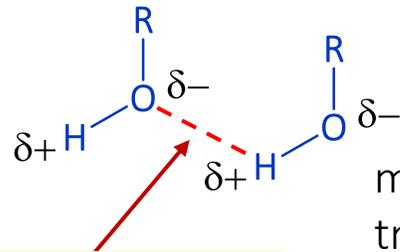
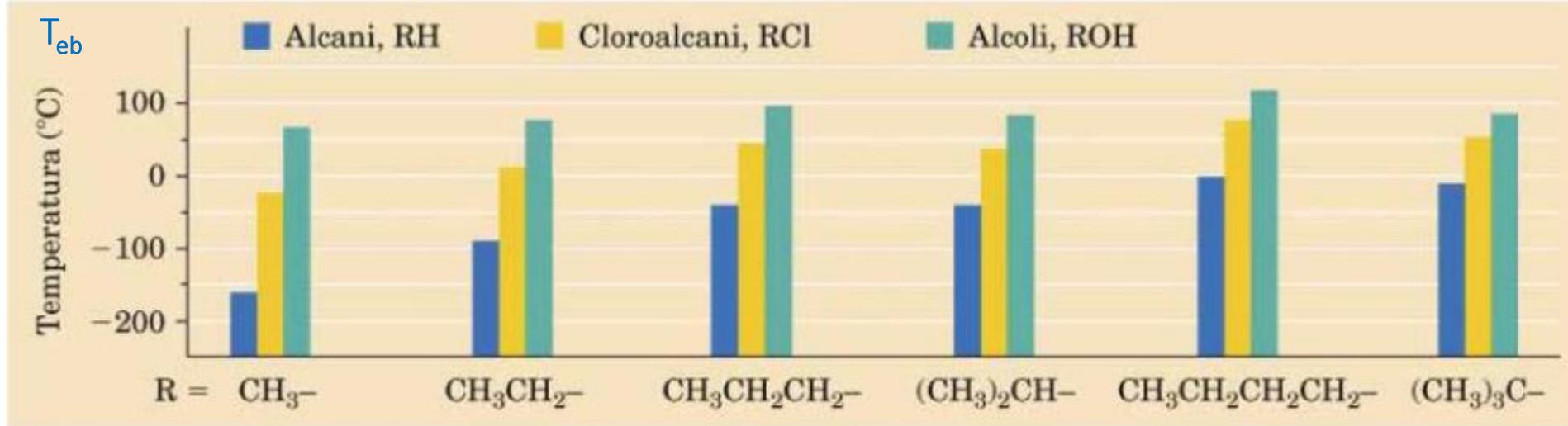
assegna il nome IUPAC al seguente composto



Inserisci la risposta

+ Aggiungi nuovo

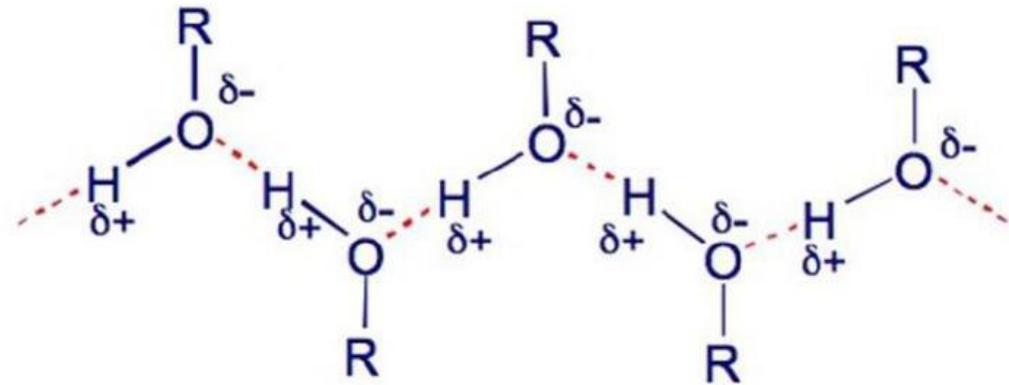
## Proprietà chimico-fisiche



legami a idrogeno

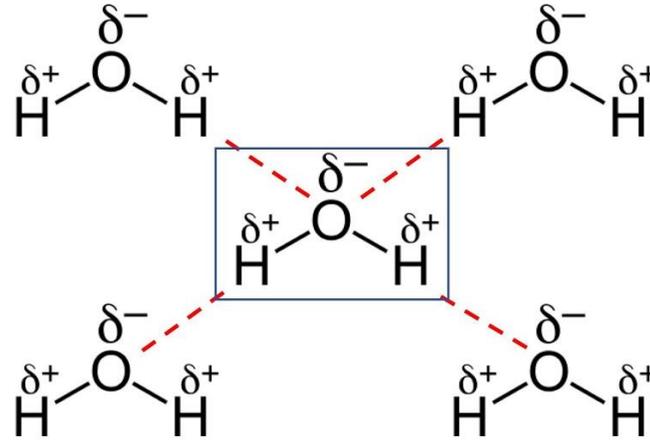
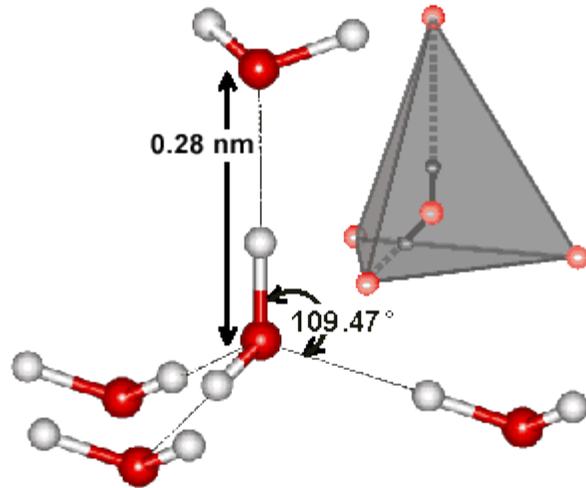
molecole polari interagiscono tra loro attraverso legami a H

$T_{eb}$  elevate

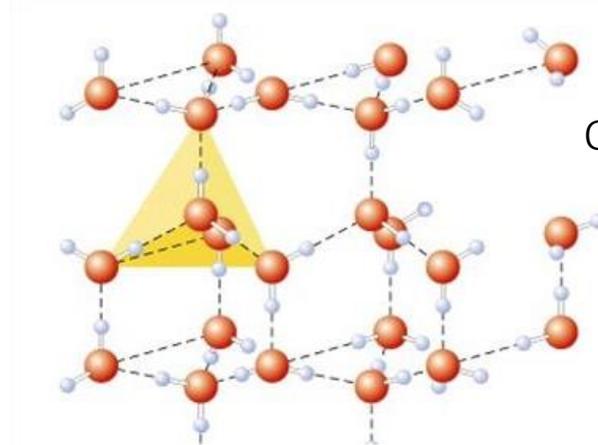


**Legame a idrogeno** si instaura tra **idrogeni legati ad atomi elettronegativi** (O, N, F) e una **coppia di elettroni di non legame** sull'atomo elettronegativo di un'altra molecola

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)

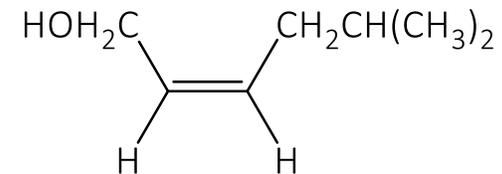
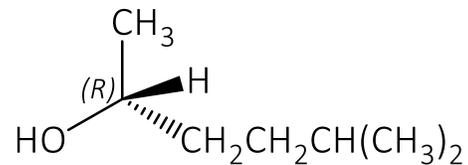
- a.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$       b.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   
c.  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$       d.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$

d. < b. < a. < c.

Disegna la formula di struttura dei seguenti composti:

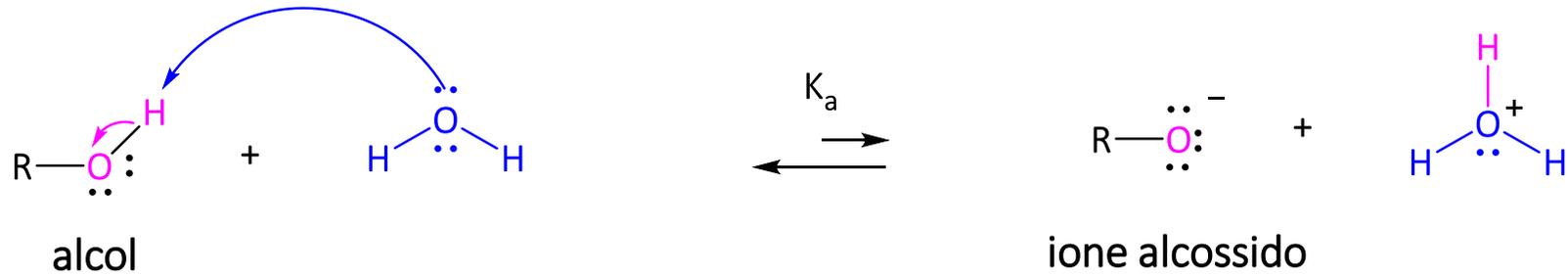
(*R*)-5-metil-2-esanolo

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



# PROPRIETÀ ACIDO-BASE DEGLI ALCOLI

## ACIDO

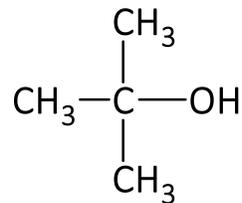


Da cosa dipende la forza di un acido H-A?

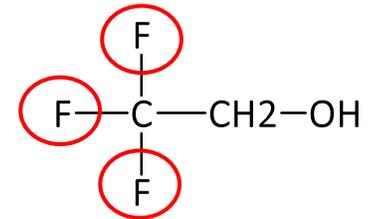
- ✓ dalla forza del legame H-A
- ✓ dalla stabilità della base coniugata A<sup>-</sup>
- ✓ dalla capacità del solvente di stabilizzare gli ioni che si formano (solvatazione)



pK<sub>a</sub>=16



pK<sub>a</sub>=18



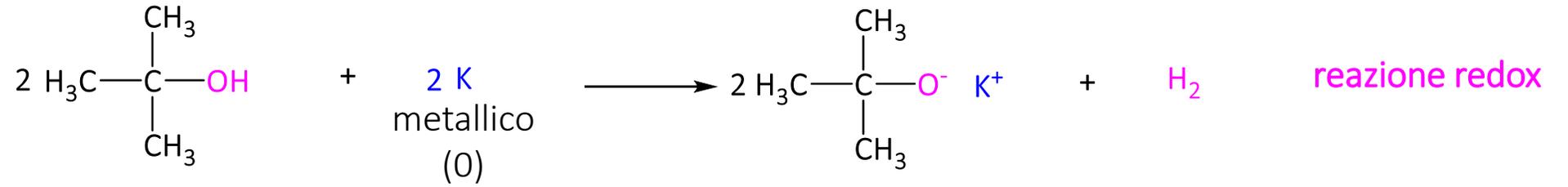
pK<sub>a</sub>=12,4

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

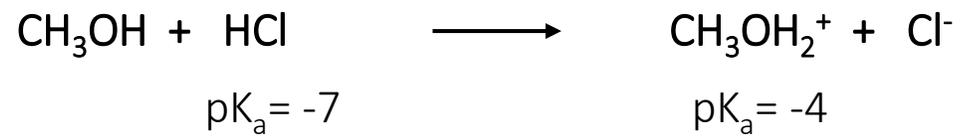
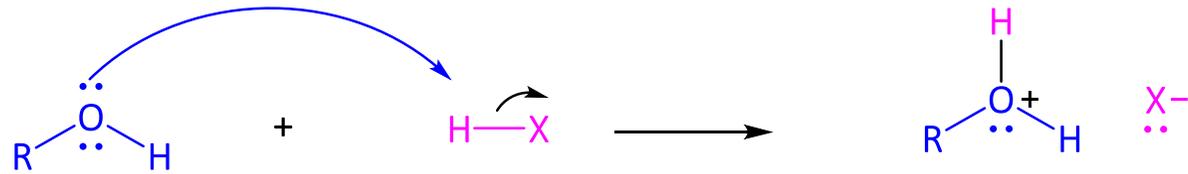
In che direzione sarà spostato l'equilibrio?



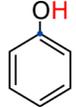
## Alcoli + metalli alcalini



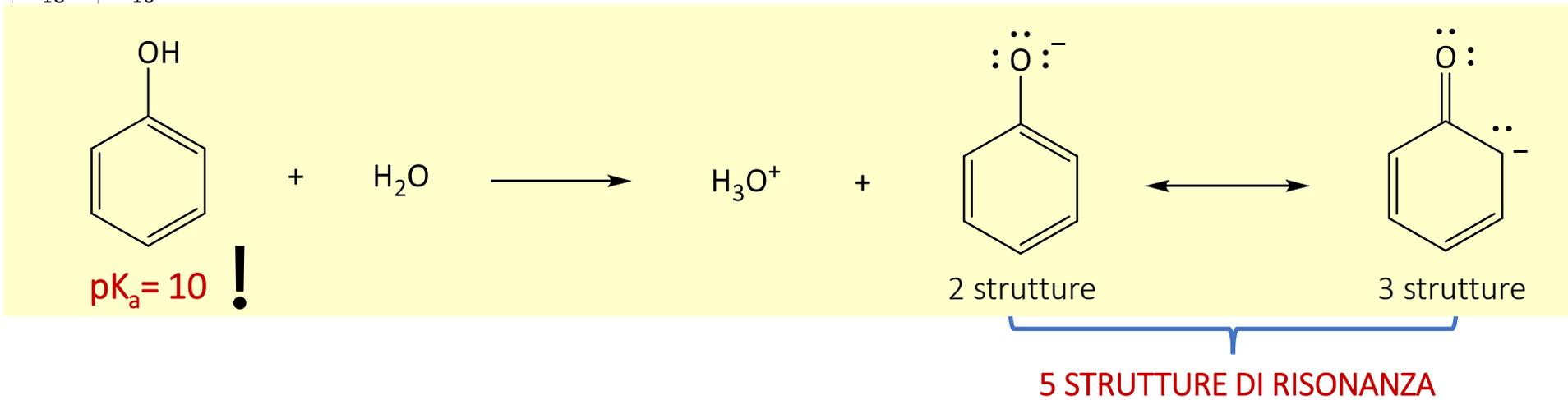
## BASE



Servono acidi molto forti per protonare un alcol

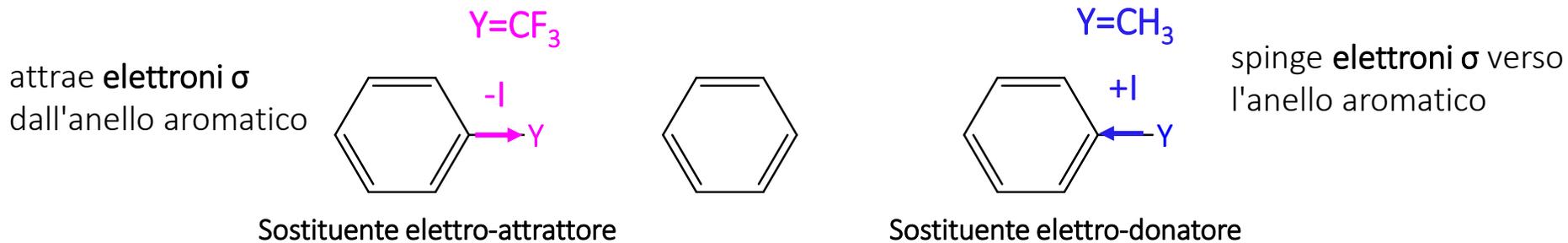
$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{R-CH}_2\text{OH}$	$\text{R}-\overset{\text{R}_2}{\underset{ }{\text{C}}}\text{OH}$	$\text{R}-\overset{\text{R}_2}{\underset{\text{R}_3}{\text{C}}}\text{OH}$	
metilico	1°	2°	3°	fenolo
15,5	16	17	18	10

# FENOLI



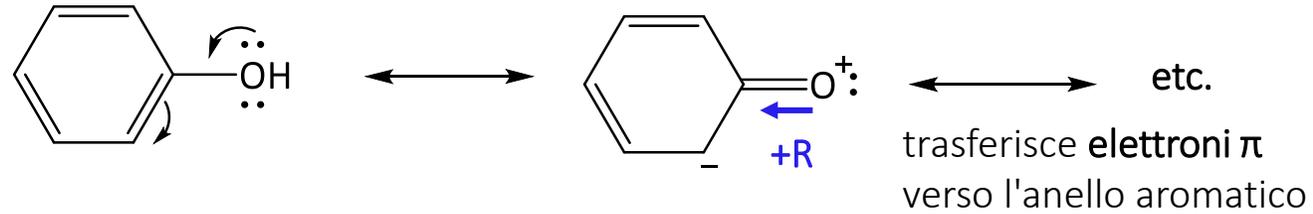
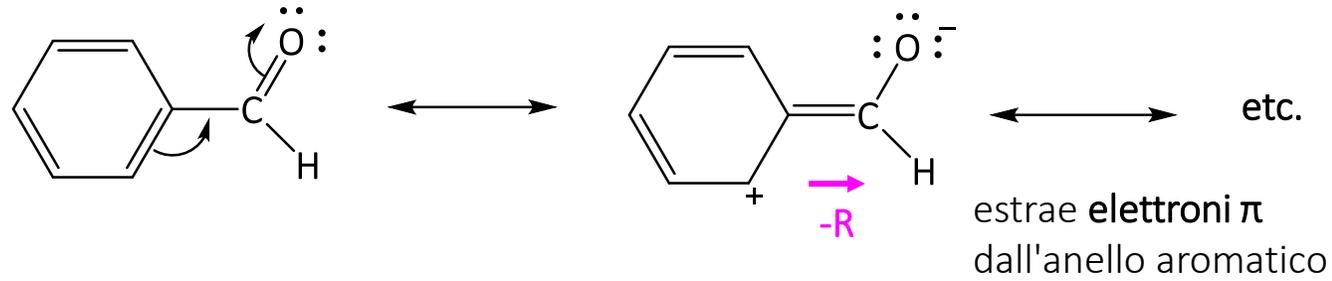
Sostituenti nell'anello aromatico influenzano le proprietà acido-base e la reattività dei composti aromatici

## INDUTTIVO



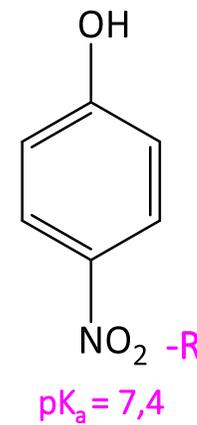
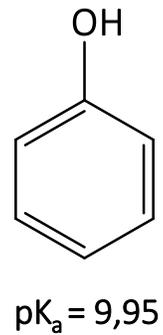
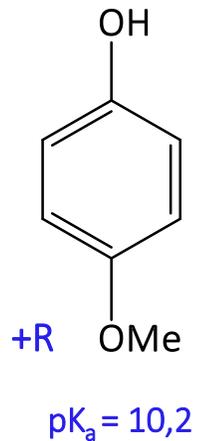
influenzano la densità degli elettroni delocalizzati mediante 2 effetti: INDUTTIVO e di RISONANZA

## RISONANZA



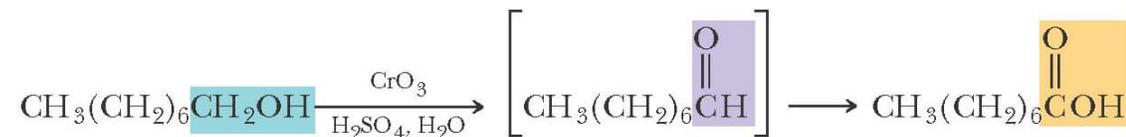
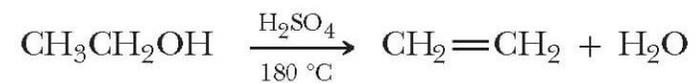
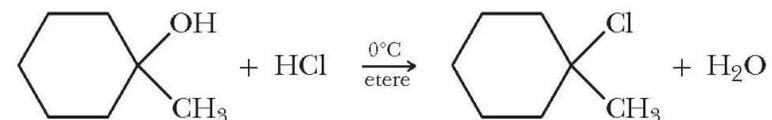
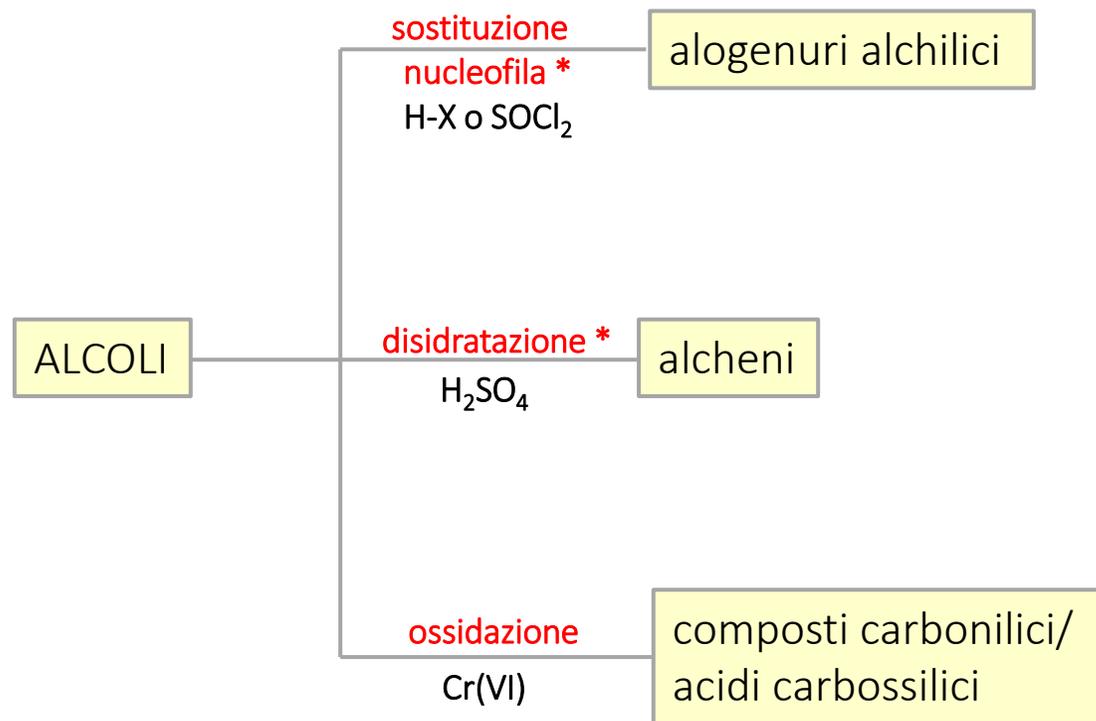
Qual è l'effetto dei sostituenti sull'acidità dei fenoli?

gruppo elettron-donatore  
diminuisce l'acidità



gruppo elettron-attrattore  
aumenta l'acidità

# PRINCIPALI REAZIONI DEGLI ALCOLI

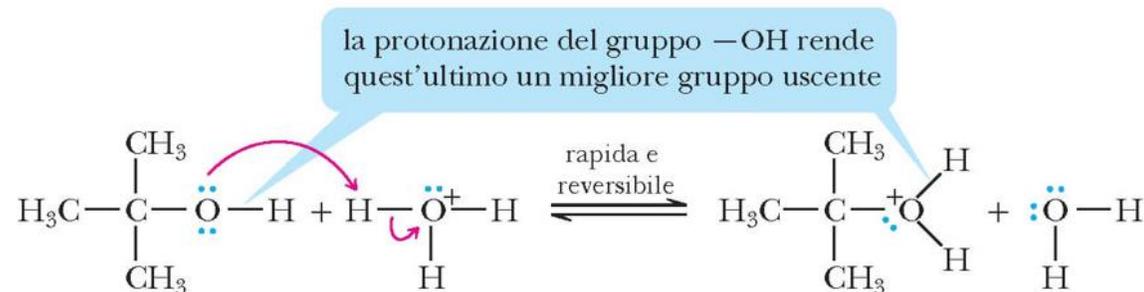


\* Il gruppo -OH è un cattivo gruppo uscente è necessario trasformarlo in un gruppo uscente efficiente

## SOSTITUZIONE NUCLEOFILA DEGLI ALCOLI

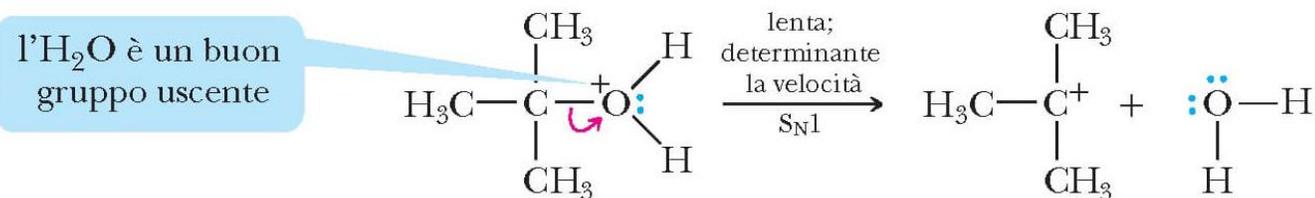
! Il meccanismo dipende dal tipo di substrato

STADIO 1: *addizione di un protone*

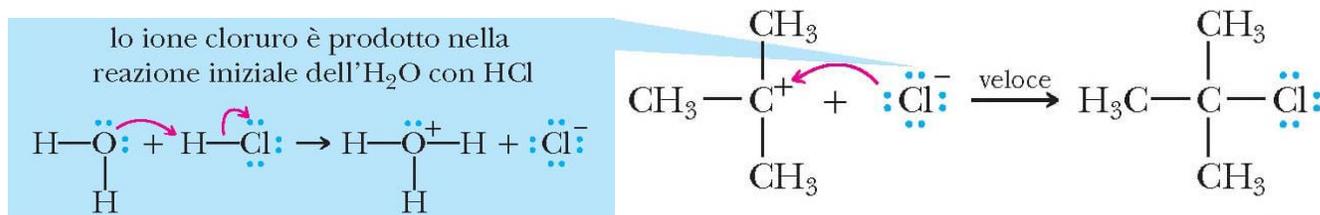


Reazione  $S_N1$

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



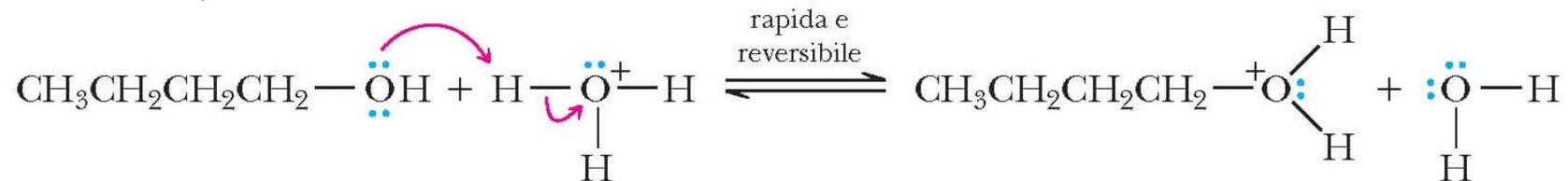
STADIO 3: *reazione tra un nucleofilo e un elettrofilo con formazione di un nuovo legame covalente*



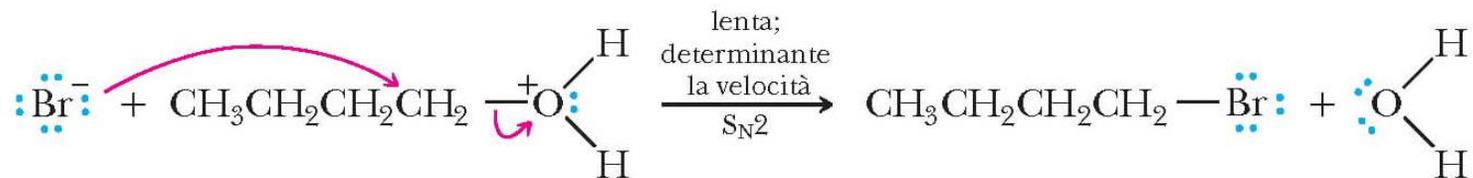
Alcoli 2° e 3° danno reazioni  $S_N1$  con  $\text{HX}$

## Reazione S<sub>N</sub>2

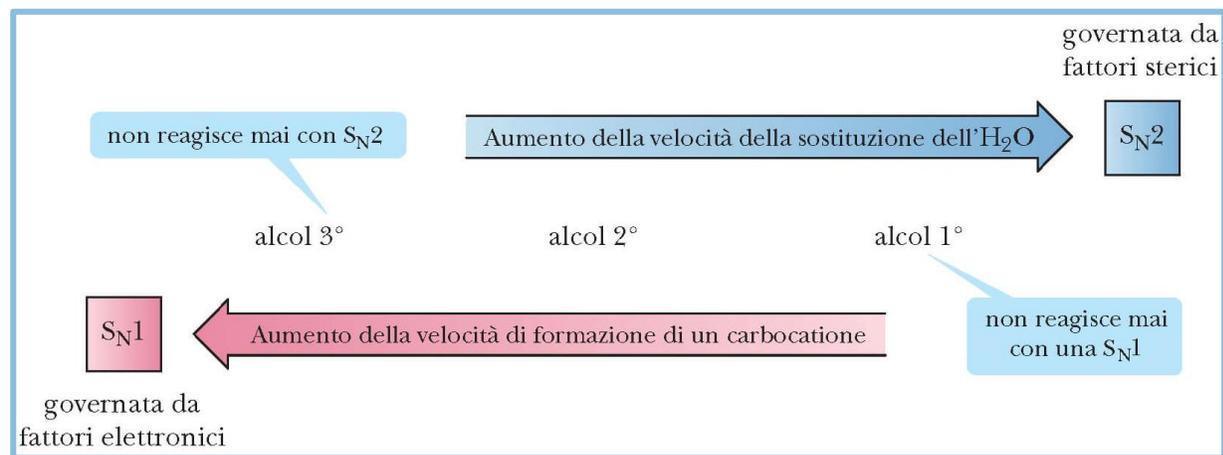
STADIO 1: *addizione di un protone*



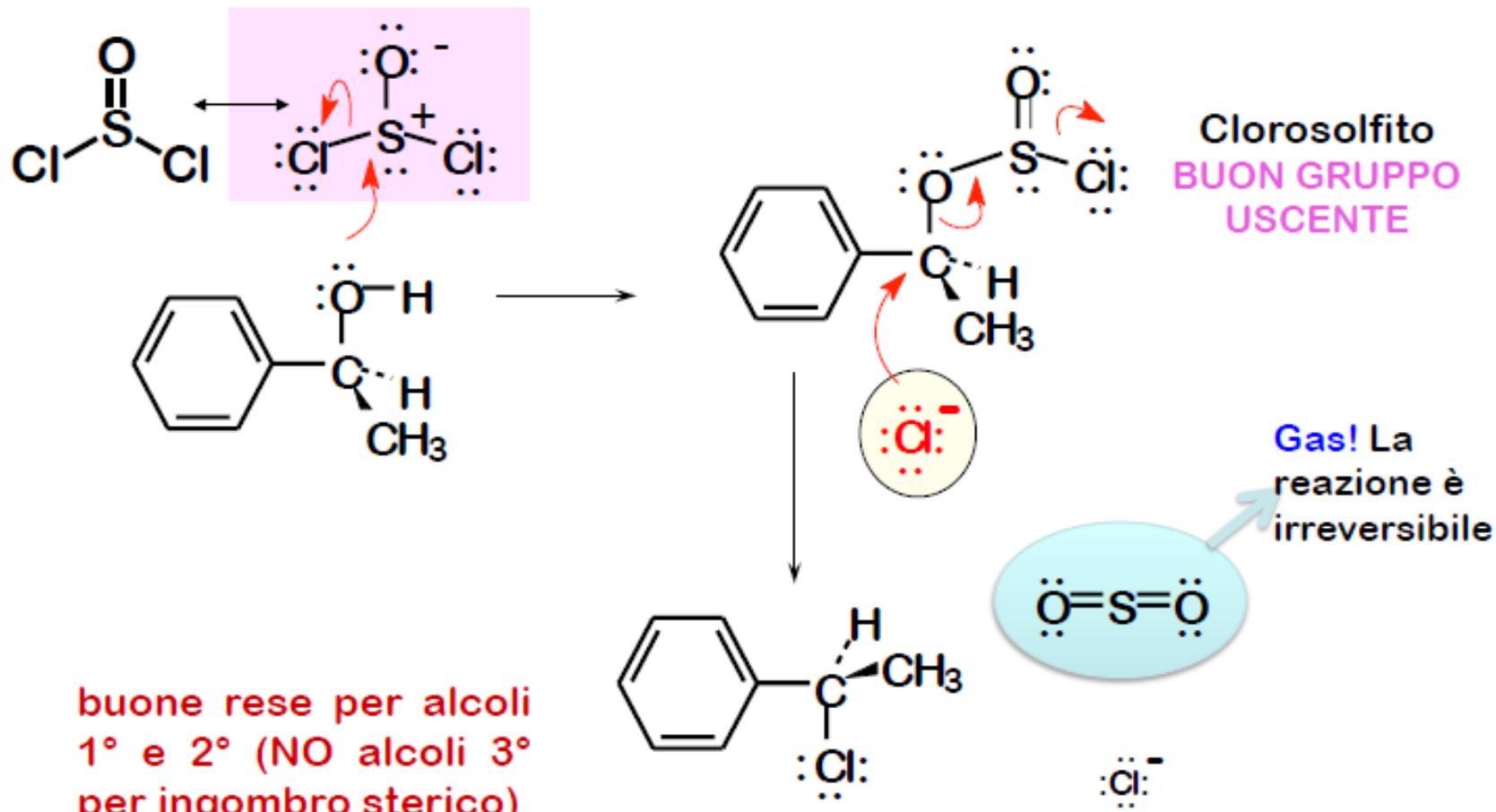
STADIO 2: *reazione tra un nucleofilo e un elettrofilo con formazione di un legame C-X*



Alcoli 1° danno reazioni S<sub>N</sub>2 con HX



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

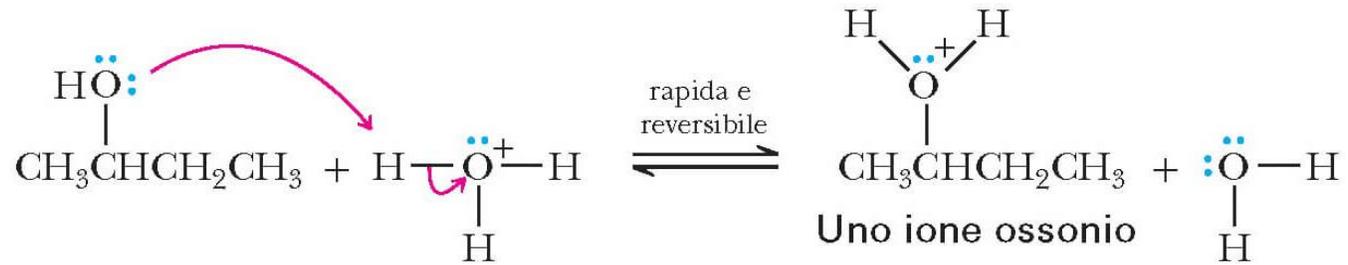


## DISIDRATAZIONE DEGLI ALCOLI

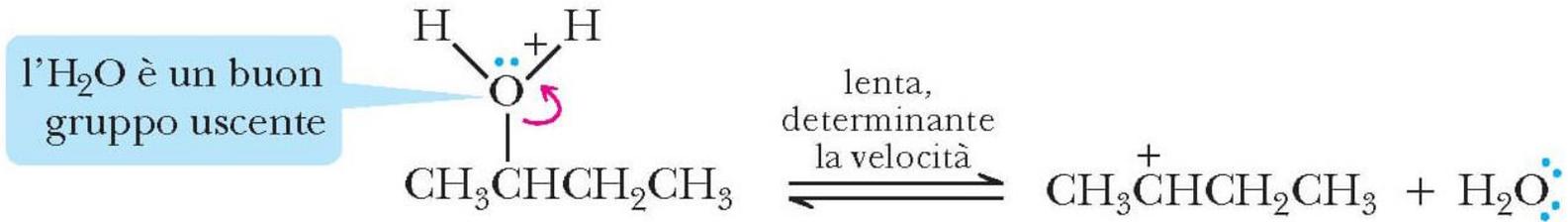
La disidratazione di un alcol richiede ACIDO ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  oppure  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e CALORE. Il meccanismo dipende dal TIPO DI SUBSTRATO

### Meccanismo E1 (alcol 2° e 3°)

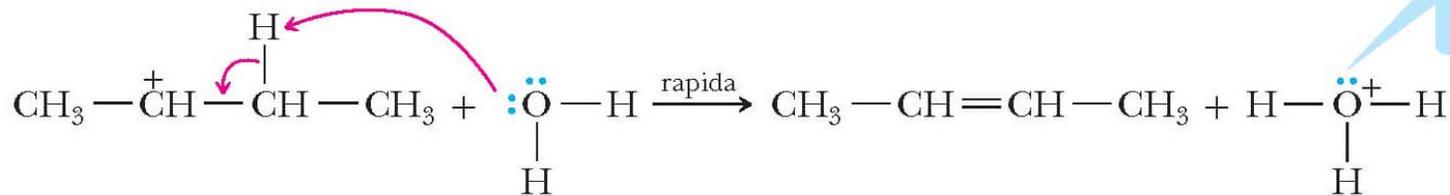
#### STADIO 1

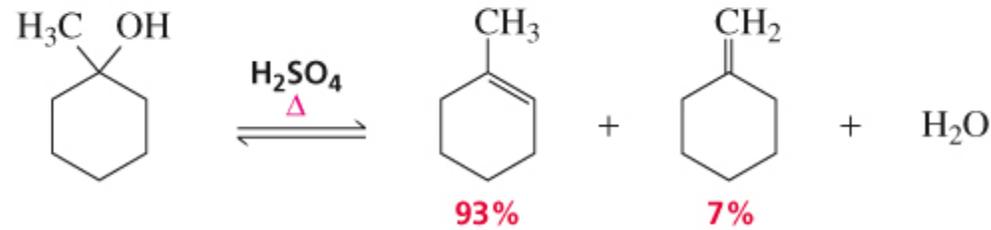
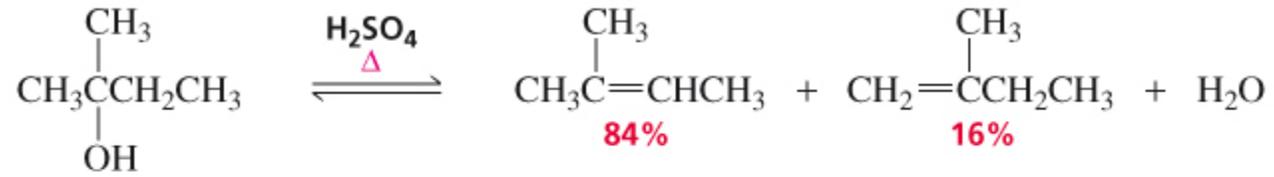


#### STADIO 2

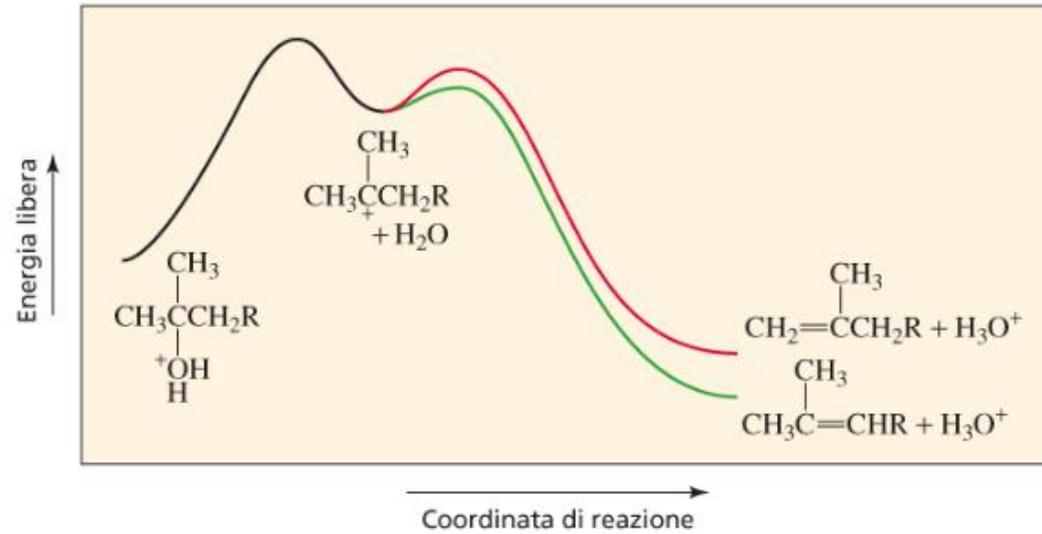


#### STADIO 3

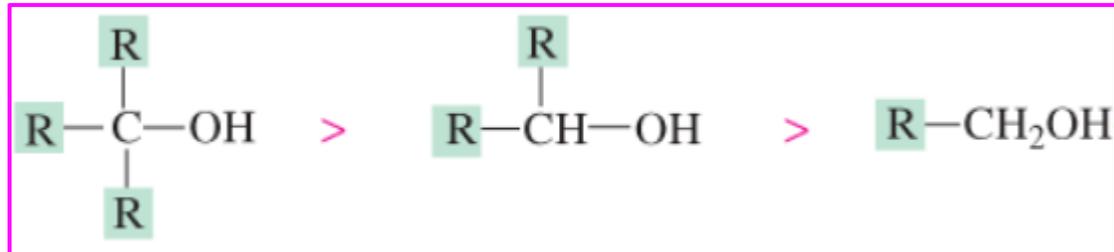




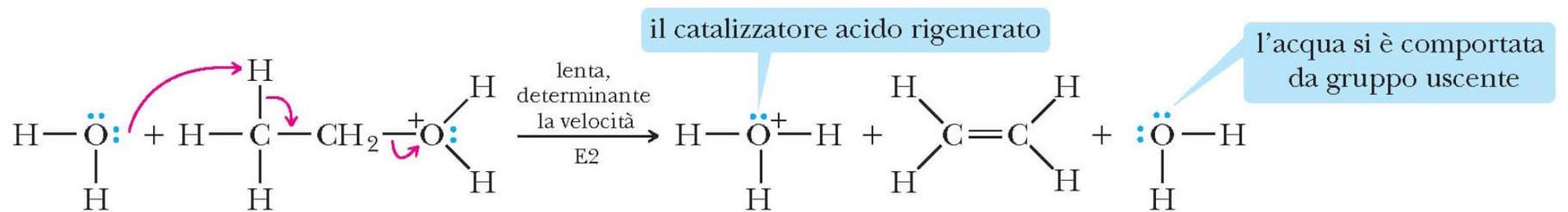
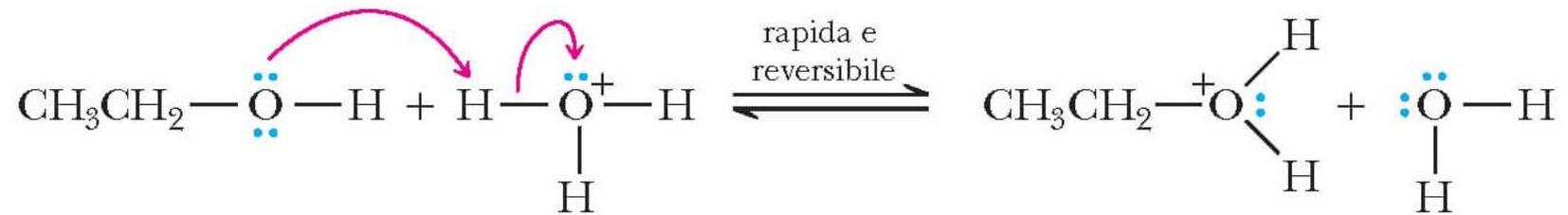
REAZIONE STEREO-  
e  
REGIO-SELETTIVA



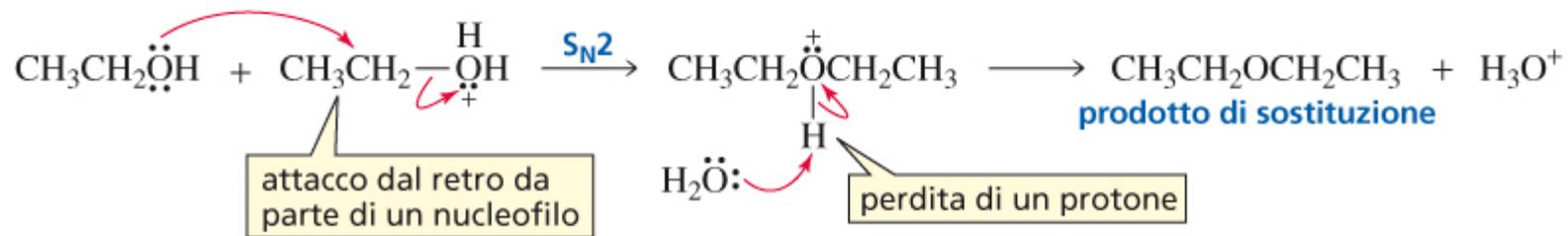
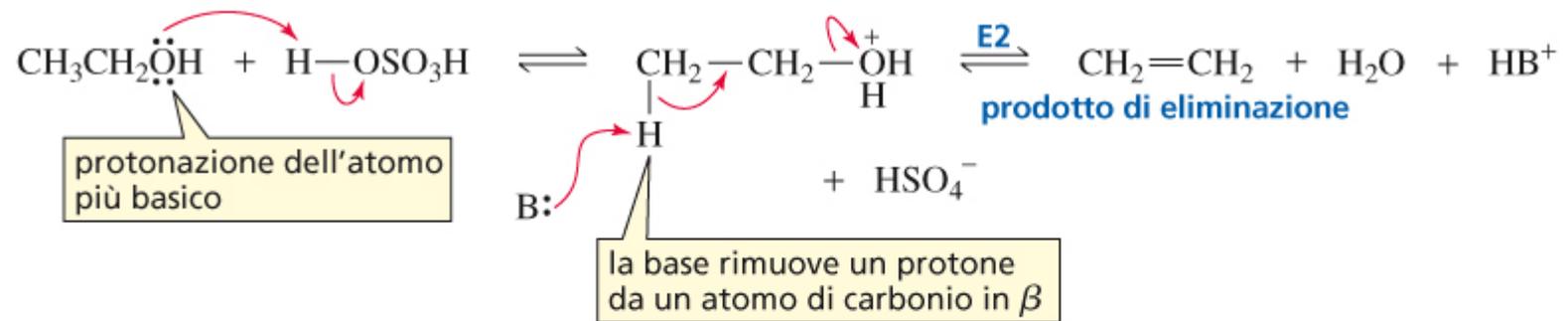
TENDENZA ALLA DISIDRATAZIONE



Meccanismo E2  
(alcol 1°)

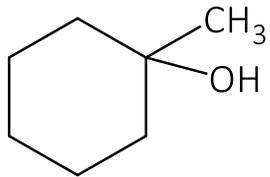
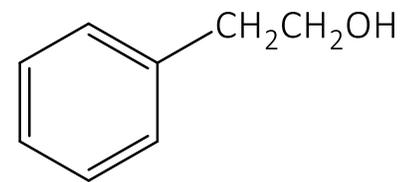
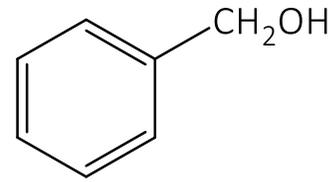
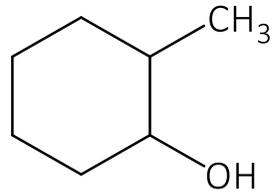
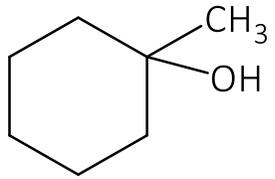


La disidratazione con meccanismo E2 di un alcol primario è in competizione con la reazione  $S_N2$  che porta alla formazione di un etere

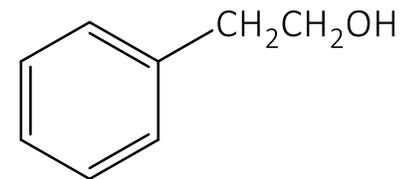


## Esempi

Quale alcol subisce più velocemente disidratazione per riscaldamento in presenza di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

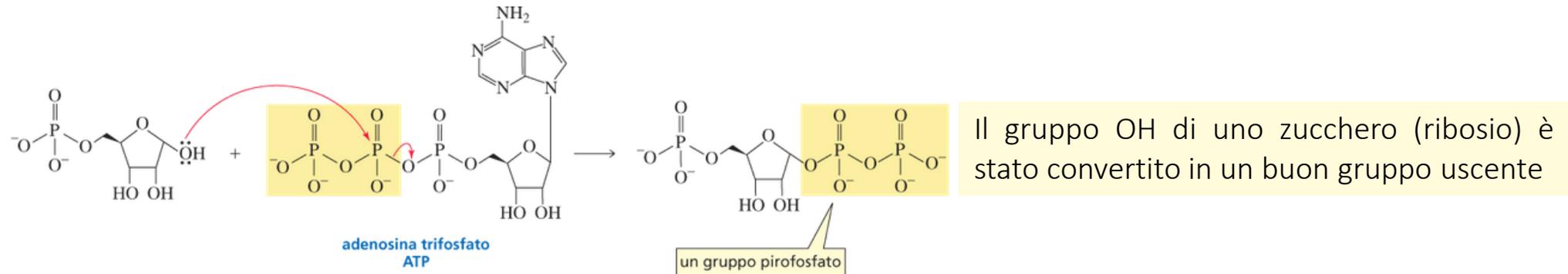


terziario

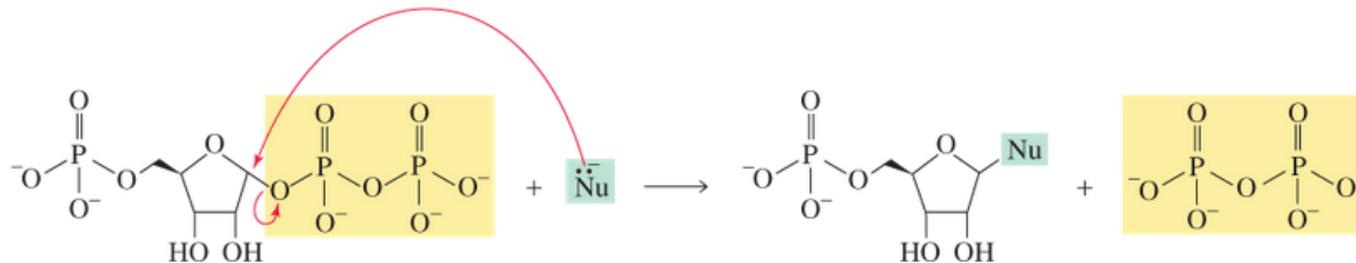


## Attivazione di un gruppo OH nei sistemi biologici

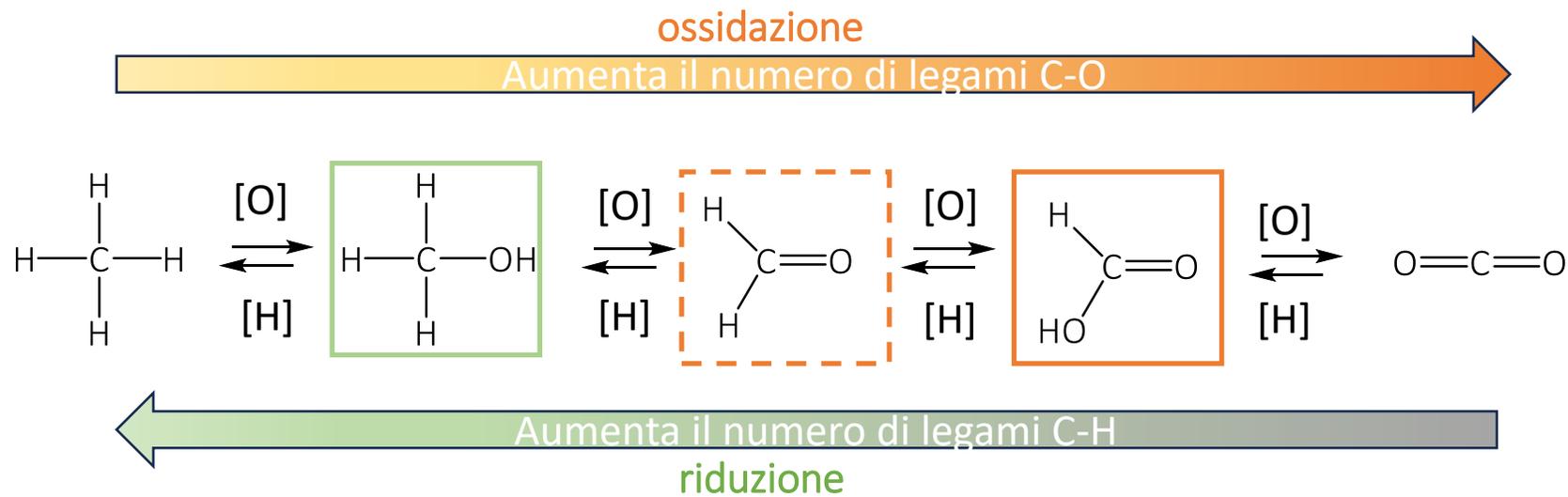
- ✓ le cellule non possono convertire OH in un buon gruppo uscente per protonazione....pH fisiologico 7.4 (NO acidi forti)
- ✓ i nucleofili nelle cellule sono generalmente ammine...a pH acido sarebbero protonate...quindi non più nucleofile



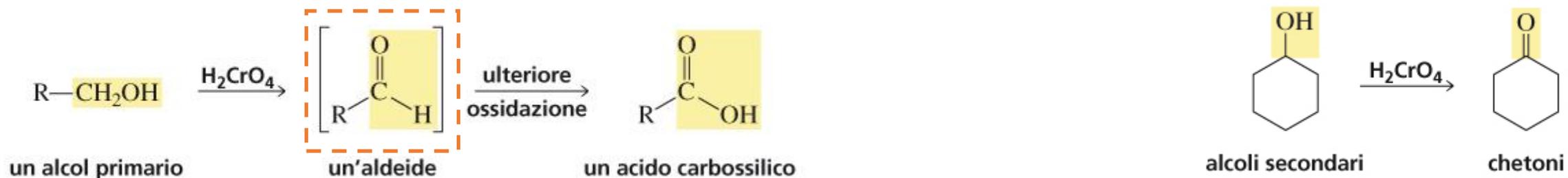
La specie attivata può ora reagire con nucleofili



# OSSIDAZIONE



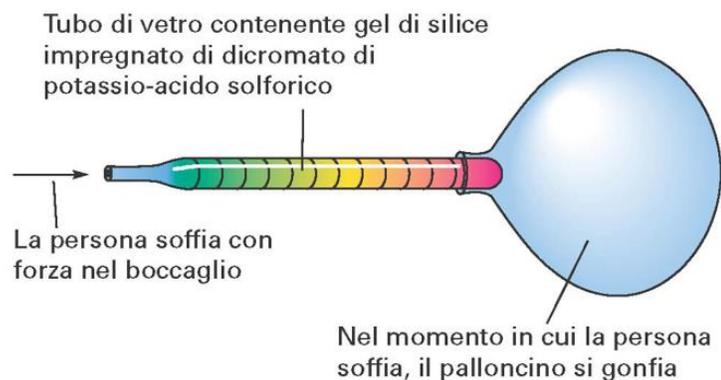
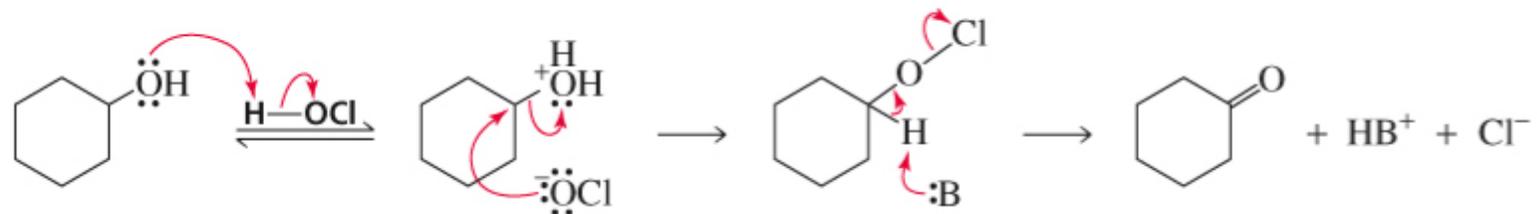
UN PRODOTTO E' OSSIDATO SE HA PIÙ OSSIGENI O MENO IDROGENI DEL REAGENTE



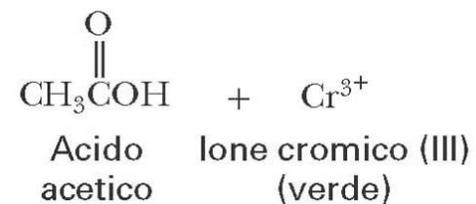
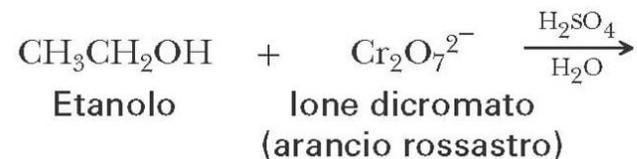
Con ox forti ( $KMnO_4$ ; calore;  $H_2SO_4$ ...) non si riesce a ottenere aldeide

alcoli terziari non possono essere ossidati

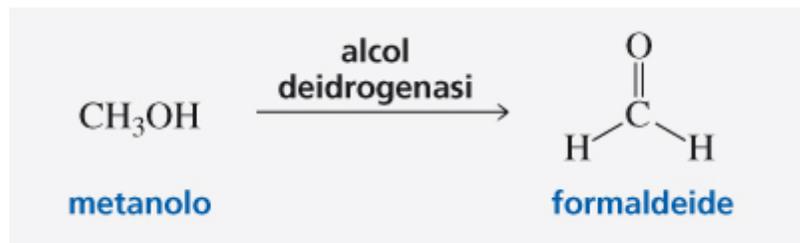
## MECCANISMO DI OSSIDAZIONE DEGLI ALCOLI con HClO



## ALCOL TEST

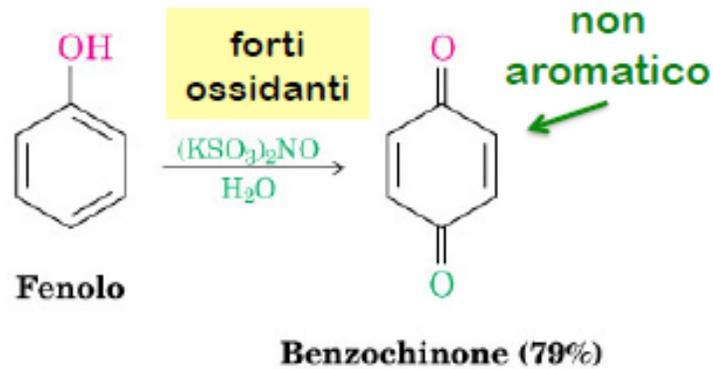


## AVVELENAMENTO DA METANOLO

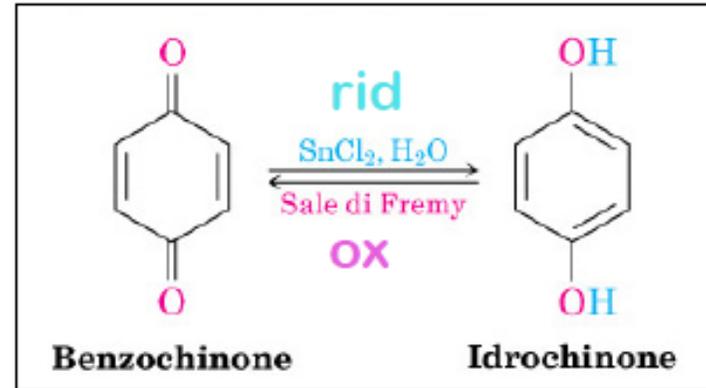


TOSSICA PER MOLTI  
TESSUTI

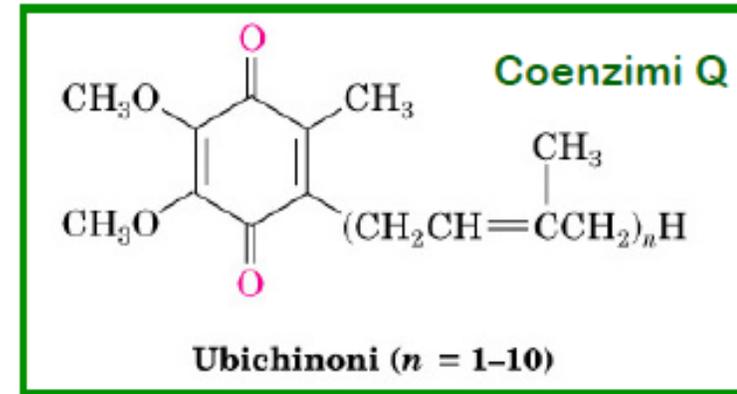
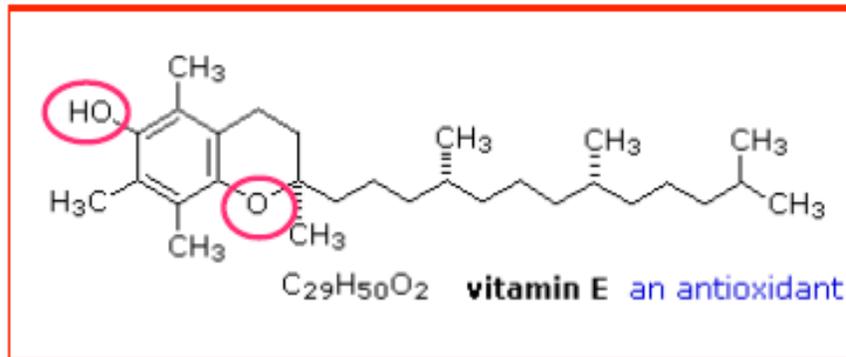
## Ossidazione dei fenoli:



## 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:

