# Revisione Chimica Organica: verifica 2 ottobre

Alcoli, fenoli, eteri, tioli, aldeidi e chetoni

Materiale:

- Appunti della guarta
- Appunti di ripasso

# Alcoli e Fenoli

Gli alcoli sono caratterizzati dal gruppo -OH, e si dividono in alcoli **primari**, **secondari** o **terziari** in base al carbonio a cui è legato il gruppo funzionale.

Si ricorda che si definisce primario un carbonio legato ad un unico altro atomo di carbonio, secondario un carbonio legato a due atomi di carbonio e terziario un carbonio legato a tre atomi di carbonio.

La nomenclatura IUPAC degli alcoli è data dal nome dell'idrocarburo da cui deriva, con suffisso **-olo**. Se la molecola si identifica come Alcol (ovvero se il gruppo -OH è quello più importante) il carbonio legato al gruppo funzionale deve avere il numero più basso possibile.

La nomenclatura tradizionale, invece, prevede di utilizzare la parola "alcol" con il suffisso -ilico

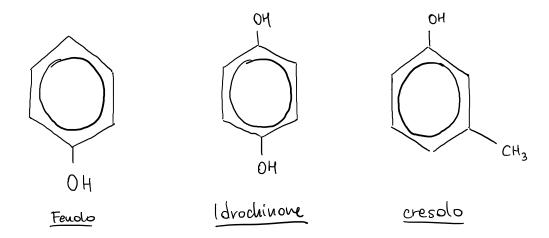
Metanolo (Alcol Metilico)

Nel caso in cui il gruppo -OH fosse un sostituente non prioritario, prende il nome di idrossi.

Quando ci sono più gruppi OH gli alcoli prendono il nome di alcoli polivalenti o polialcoli

Se sono presenti due gruppi OH sullo steso carbonio di parla di **gruppi geminati**, che derivano dall'idratazione di **aldeidi** e **chetoni**.

Se il gruppo ossidrilico è legato ad un idrocarburo aromatico da origine alla serie dei **fenoli**. Il primo fenolo è il **fenolo**.



# Proprietà fisico-chimiche di alcoli e fenoli

Gli alcoli sono <u>parzialmente solubili in acqua</u>, differentemente da tutti gli altri idrocarburi. La solubilità diminuisce con l'incremento della lunghezza della catena, perché prevale il carattere idrofobico della catena rispetto al carattere idrofilo dell'ossidrile.

Hanno un punto di ebollizione più alto rispetto al corrispettivo idrocarburo.

Alcoli e Fenoli possono essere sia acidi che basi deboli.

I fenoli sono più acidi, a parità di lunghezza, degli alcoli, poiché è presente l'anello aromatico che permette di distribuire il doppietto elettronico (venutosi a formare con la liberazione di H+) su tutti i carboni della molecola.

### Reazioni di alcoli e fenoli

Gli alcoli si possono produrre per **idrogenazione degli alcheni**, che non è mai spontanea, ma avviene in ambiente acido e ad alte temperature.

Gli alcoli possono danno reazioni con rottura del legame C-O, oppure reazioni di ossidazione.

La rottura del legame C—O avviene soprattutto in ambiente acido, per sostituzione nucleofila.

Gli alcoli reagiscono con gli **acidi alogenidrici**, per mezzo di una reazione nucleofila. Gli alcoli terziari reagiscono più velocemente.

L'ossigeno del gruppo -OH è in grado di accettare un  $H^+$ , e si trasforma nel gruppo -O $H_2^+$ . La carica positiva potrà quindi scaricarsi sul carbonio, che diventa  $C^+$  liberando una molecola d'acqua neutra, ed essendo pronto ad accettare la nuova specie nucleofila.

Un'altra reazione con rottura del legame C-O è quella di disidratazione, con cui si ottiene l'alchene corrispondente.

Lo escono sottoforma di acqua no si piende dal C1 perde il C3 ha dei sortituenti

Gli alcoli che hanno almeno un idrogeno legato al carbonio alfa possono ossidarsi (ovvero perdere H o acquisire O)

Gli alcoli primari possono ossidarsi fino a diventare acidi, quelli secondari diventano chetoni, mentre gli alcoli terziari non possono ossidarsi, perché più stabili.

$$R - C - R' \longrightarrow R - C - R'$$

Alcol se condario detore

Anche i fenoli si ossidano facilmente: il prodotto che si ottiene è del tutto particolare, e appartiene alla categoria dei **chinoni** 

#### Utilizzo di alcoli e fenoli

Il metanolo è impiegato come carburante e disinfettante, benché sia una sostanza altamente tossica.

L'etanolo, che è forse la molecola più importante, si ottiene per fermentazione degli zuccheri da parte di microorganismi. Ogni tipo di frutto può venir fermentato, dando origine ad un composto che, distillato, sarà un alcolico.

Le bibite fermentate hanno origine antichissima, e accompagnano la storia dell'uomo.

Il glicol etilenico è usato come liquido anticongelante, nonché come componente per la resina con cui si producono le bottiglie di plastica.

Il glicerolo, anche noto come glicerina è lo scheletro di **trigliceridi** e **fosfolipidi**. Il suo derivato nitrato, la **nitroglicerina**, è un potente esplosivo.

I composti fenolici hanno proprietà antiossidanti e azione disinfettante.

## Fteri

Gli eteri derivano dalla reazione di due molecole di alcol. Sono caratterizzati da un atomo di ossigeno che lega due gruppi alchilici o arilici.

• L'ossigeno può far parte di una catena o di un anello.

La nomenclatura può essere fatta in due modi:

- 1. Far precedere al sostantivo etere il nome dei due sostituenti organici, in ordine alfabetico.
- 2. La catena piò corta diventa un sostituente alcossilico (suffisso "-ossi") della catena più lunga.

- Sono molecole a polari, neutre e liquide
- Quelli a catena corta sono solubili in sostanze polari
- Sono paragonati all'acqua per la loro forma (R-O-R')
- Sono composti volatili

Possono reagire con l'ossigeno, dando origine ai **perossidi** (legame O-O). I perossidi a basso peso molecolare sono esplosivi.

Esistono anche gli eteri ciclici, gli **epossidi** che sono instabili. Il più comune è il **glicole etilenico** (anche ossido di etilene). È molto instabile, e si forma come passaggio intermedio.

Molto spesso l'ossidazione passa in uno stadio intermedio, per un epossido.

# FORHAZIONE DEL FENOLO

# Tioli

I tioli sono molto simili agli alcoli, ma al posto dell'OH presentano un gruppo SH.

Stesse regole di nomenclatura degli alcoli, ma il suffisso utilizzato è **-tiolo** al posto di -olo. La nomenclatura classica li chiama "mercaptani".

Si dice cosa è attaccato al gruppo mercaptano SH.

Come tutti i composti solforati puzzano: vengono aggiunti nei gas per permettere di avvertirli (il metano in natura è inodore)

La reazione più importante dei tioli è quella che avviene tra due di essi:

$$R-SH+SH-R' \longrightarrow RS-SR'+H_2$$
  
 $CH_z=CHCH_2S-SCH_2CH=CH_2$  diallil disolfuro

Due tioli insieme formano dei **ponti disolfuro**: danno stabilità alle forme terziarie delle proteine. I tioli hanno una polarità minore degli alcoli.

# Aldeidi e Chetoni

Sono caratterizzati dal gruppo carbonilico o carbonile.

Il carbonio avrà ossidazione sp², quindi ci saranno 3 orbitali ibridati e uno perpendicolare.

La differenza tra Aldeidi e Chetoni è che nelle aldeidi il gruppo carbonilico è terminale.

Per le **aldeidi** la nomenclatura è la seguente: bisogna aggiungere il suffisso **-ale** al nome dell'idrocarburo equivalente. Nel caso in cui ci siano due gruppi carbonilici (ad ambo le estremità) si usa il suffisso **-diale**.

La nomenclatura dei **chetoni**, invece, prevede l'utilizzo del suffisso **-one**: si deve segnare la posizione del gruppo carbossilico che non deve essere terminale.

Nella nomenclatura tradizionale i chetoni si chiamano con i due sostituenti in ordine alfabetico seguiti dal termine *chetone*.

Quando l'ossigeno con doppio legame diventa sostituente prende il nome di oxo oppure osso.

Se i due radicali legati al gruppo C=O sono uguali si parla di **chetoni semplici** o **simmetrici**, mentre se sono diversi si parla di **chetoni misti**.

Le Aldeidi sono molto importanti, e hanno priorità su tutto tranne che sugli acidi.

Quando l'aldeide è sostituente di un ciclo ci si riferisce ad essa come carbaldeide

## Proprietà di aldeidi e chetoni

Sono composti debolmente polari, solubili in acqua. Le aldeidi sono antisettiche, i chetoni invece sono usati in cosmetica e profumeria, in quanto entrambe, se a catena lunga, hanno un odore gradevole.

I punti di ebollizione delle aldeidi e dei chetoni sono più alti di quelli degli idrocarburi. Infatti l'elevata elettronegatività dell'atomo di ossigeno polarizza il legame C=O, generando forti interazioni dipolo-dipolo.

Le aldeidi sono acidi deboli, ma i chetoni no.

## Reazione di aldeidi e chetoni

Il punto di rottura è sempre il legame  $\pi$  tra C e O. Siccome vi è una grande differenza di elettronegatività, alla rottura l'ossigeno acquista tutti gli elettroni di legame, diventando negativo.

I chetoni sono meno reattivi delle aldeidi perché l'atomo di carbonio alfa è in posizione centrale.

Le reazioni chimiche che più interessano aldeidi e chetoni sono quelle che interessano:

- 1. Il C carbonilico
- 2. L'ossigeno
- 3. Il C adiacente al carbonile.

La reazione più comune è l'**addizione nucleofila**: viene attaccato il C carbonilico da un nucleofilo; solitamente avviene in ambiente acido.

Grazie alla presenza di un  $\delta^+$  sul carbonio, la presenza di un nucleofilo rompe il doppio legame. In ambiente acido la carica negativa che si posa sull'ossigeno viene compensata da uno ione H<sup>+</sup>.

L'addizione nucleofila con acqua da origine ad un alcol, definito geminato o gemin-diolo.

L'addizione nucleofila con ammine (si ricorda che le ammine hanno la stessa nomenclatura degli eteri) genera **immine** (anche loro con la stessa nomenclatura degli eteri)

$$CH_3 CH_2 - C = N + NH_2 CH_3 \rightarrow CH_3 CH_2 - C = N CH_3 + H_2 O$$

$$H = C = O + NH_2 - R \Rightarrow H - C - NHR = R$$

$$H = C = NHR$$

Il gruppo carbonilico presente in aldeidi e chetoni in ambiente acido può reagire con gli alcoli, dando origine rispettivamente ad **acetali** e **chetali**.

Vediamo innanzitutto una reazione tra aldeide e alcol

$$CH_3 - C + H + O - CH_3 \stackrel{H^+}{=} CH_3 - C - H$$

$$OCH_3$$

semi acetale

Un **semiacetale** è un composto nel quale un carbonio è legato ad un gruppo -OH e ad un gruppo -OR. Questo composto si scinde facilmente. Se viene addizionata una ulteriore molecola di alcol si ottiene un **acetale**, molto stabile.

$$CH_3 - C - H + H - O - CH_3 \longrightarrow CN_3 - C - H$$
 $O CH_3$ 
 $O CH_3$ 

La stessa reazione avviene per i chetoni, che formeranno prima **semichetali** (con un'unica molecola di alcol) e inseguito i **chetali** (con una ulteriore molecola d'alcol).

Tutte queste reazioni sono **reversibili**.