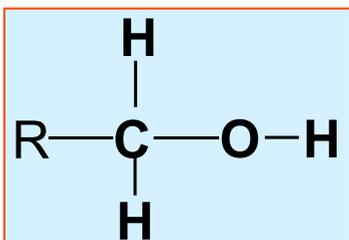
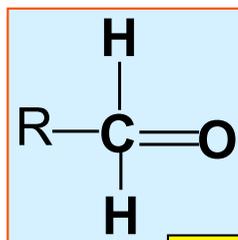


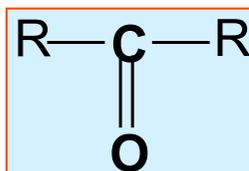
Gruppi funzionali



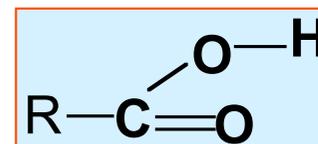
alcoli



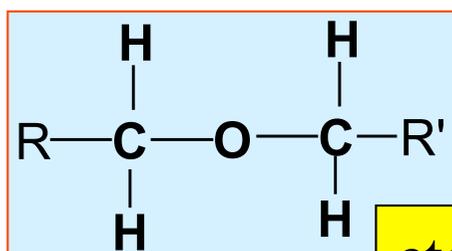
aldeidi



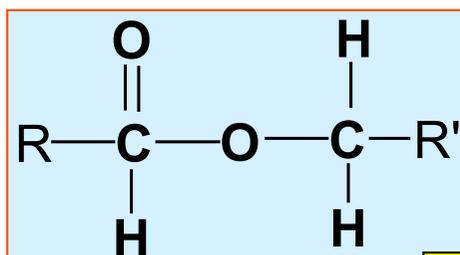
chetoni



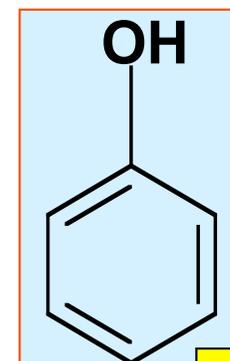
Acidi carbossilici



eteri



esteri



fenoli

In grassetto il *gruppo funzionale* che definisce il carattere del composto

Tabella 1.1: Gruppi funzionali delle principali classi di composti organici

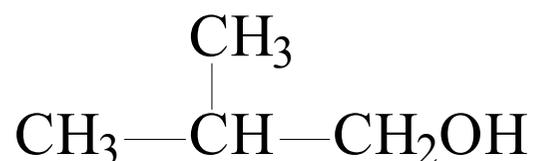
| <i>gruppo funzionale</i> | | <i>classe di composti</i> | <i>note</i> |
|--|----------------------|-----------------------------------|---|
| C = C | doppio legame C-C | alcheni | |
| C ≡ C | triplo legame C-C | alchini | |
| -X | un alogeno qualsiasi | alogenuri alchilici | quando sostituisce un H in un alcano |
| | | alogenuri acilici | quando sostituisce un -OH in un gruppo carbossilico |
| -OH | ossidrilico | alcoli | quando è legato ad un carbonio sp ³ |
| | | enoli | quando è legato ad un carbonio sp ² |
| | | fenoli | quando è legato ad un anello aromatico |
| -SH | solfidrilico | tioli | legato a C sp ³ |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ | aldeidico | aldeidi | |
| $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ | carbonilico | chetoni | |
| -C ≡ N | nitrile | nitrili | |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ | carbossilico | acidi carbossilici | |
| -SO ₃ H | solfonico | acidi solfonici | |
| -NH ₂ | amminico | ammine primarie alifatiche | quando sostituisce un H in un alcano |
| | | ammine primarie aromatiche | quando è legato ad un anello aromatico |
| | | ammidi | quando sostituisce un -OH in un gruppo carbossilico |

Gruppi funzionali: arrangiamento di pochi atomi che conferiscono peculiari caratteristiche chimiche ai composti che li contengono.

Alcoli-> Gruppo funzionale ossidrile -OH

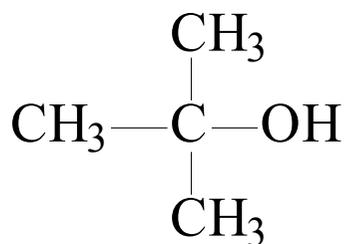
Nomenclatura: catena di atomi di carbonio più lunga, numerarla dando il numero più basso al C a cui è legato l'OH.

Aggiungere il suffisso **-olo**

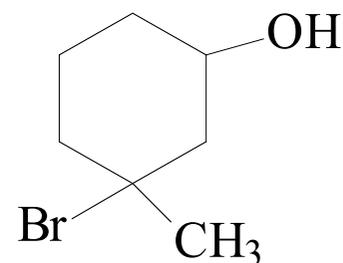
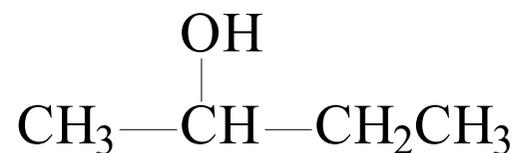


2-metil 1-propanolo

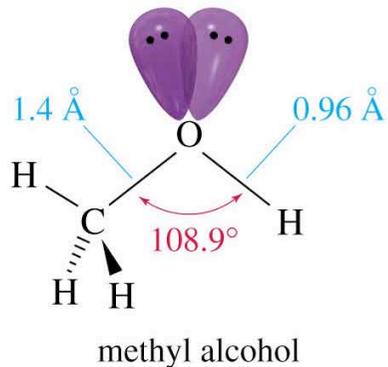
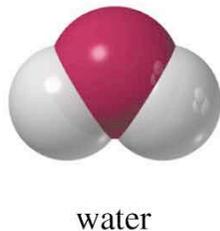
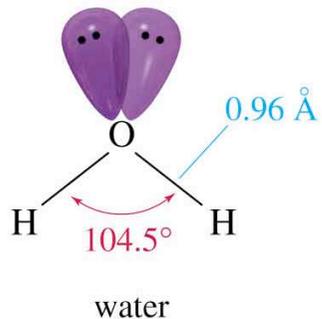
2-methyl-2-propanol



2-butanolo



3-bromo-3-metilcicloesanol



La presenza del gruppo OH rende gli alcoli polari, quindi solubili in acqua e ne alza il punto di ebollizione rispetto agli alcani corrispondenti.

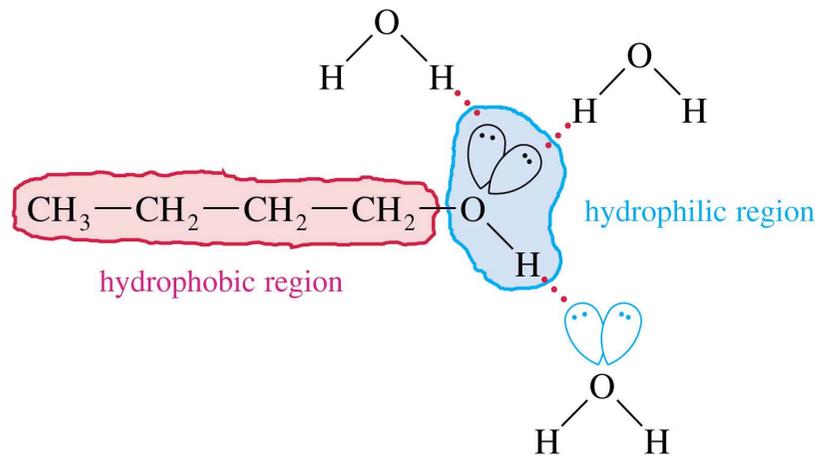
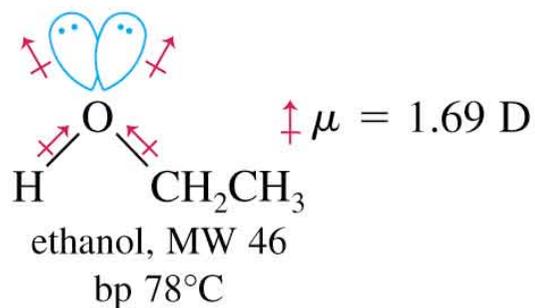
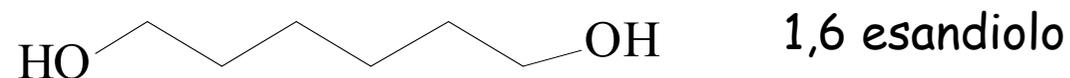


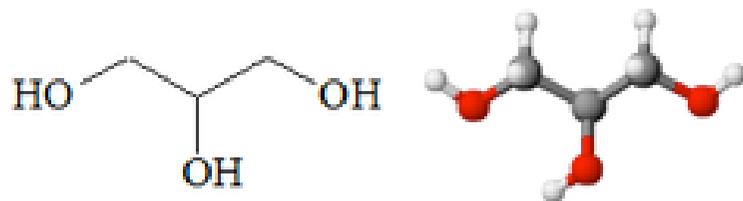
TABLE 10-2 Water Solubility of Alcohols (at 25°C)

| <i>Alcohol</i> | <i>Solubility in Water</i> |
|------------------|----------------------------|
| methyl | miscible |
| ethyl | miscible |
| <i>n</i> -propyl | miscible |
| <i>t</i> -butyl | miscible |
| isobutyl | 10.0% |
| <i>n</i> -butyl | 9.1% |
| <i>n</i> -pentyl | 2.7% |
| cyclohexyl | 3.6% |
| <i>n</i> -hexyl | 0.6% |
| phenol | 9.3% |
| hexane-1,6-diol | miscible |

Composti che contengono più di un gruppo OH:



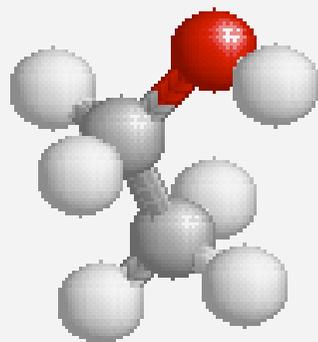
Dioli



1,2,3 propantriolo (glicerolo)

Classificazione degli alcoli

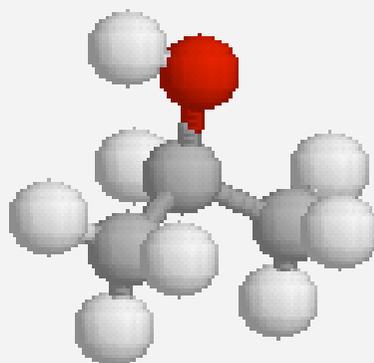
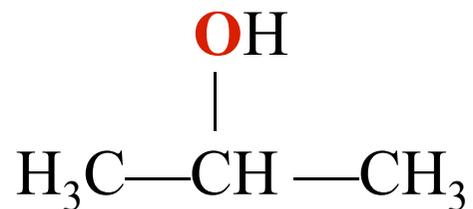
primario



ethanol

1°

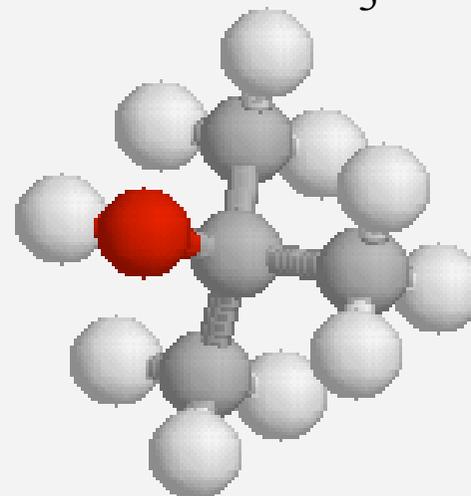
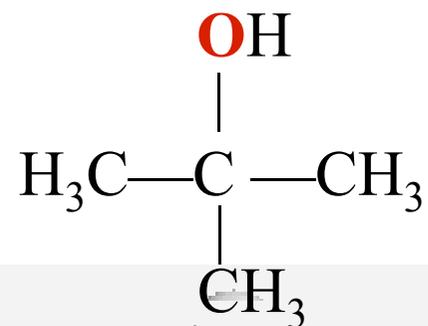
secondario



2-propanol

2°

terziario



t-butanol
2-methyl-2-propanol

3°

Reazioni acido-base.

Gli alcoli hanno **carattere solo debolmente acido** (metanolo ed etanolo circa come l'acqua, altri a catena più lunga ancora meno) e non reagiscono con le basi deboli. È necessario quindi utilizzare basi molto forti (es. sodio idruro)

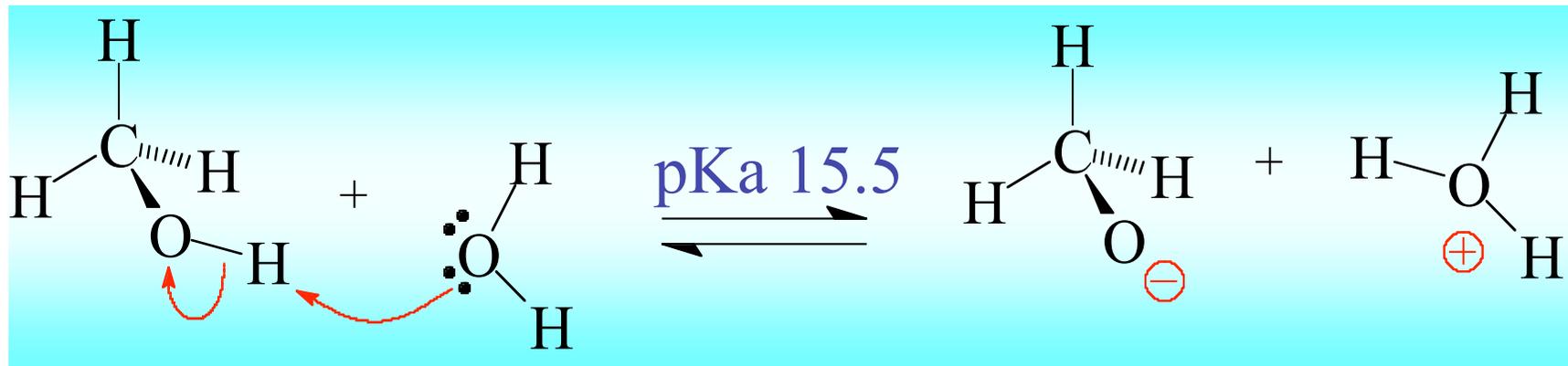


Benché posseggano un gruppo ossidrile (-OH), i **fenoli** non si comportano come gli alcoli. A differenza di questi ultimi sono acidi, perché la carica negativa dell'anione che si forma per dissociazione dell'idrogeno del gruppo ossidrile viene stabilizzata per risonanza, che disperde la carica elettrica su tutto l'anello aromatico.

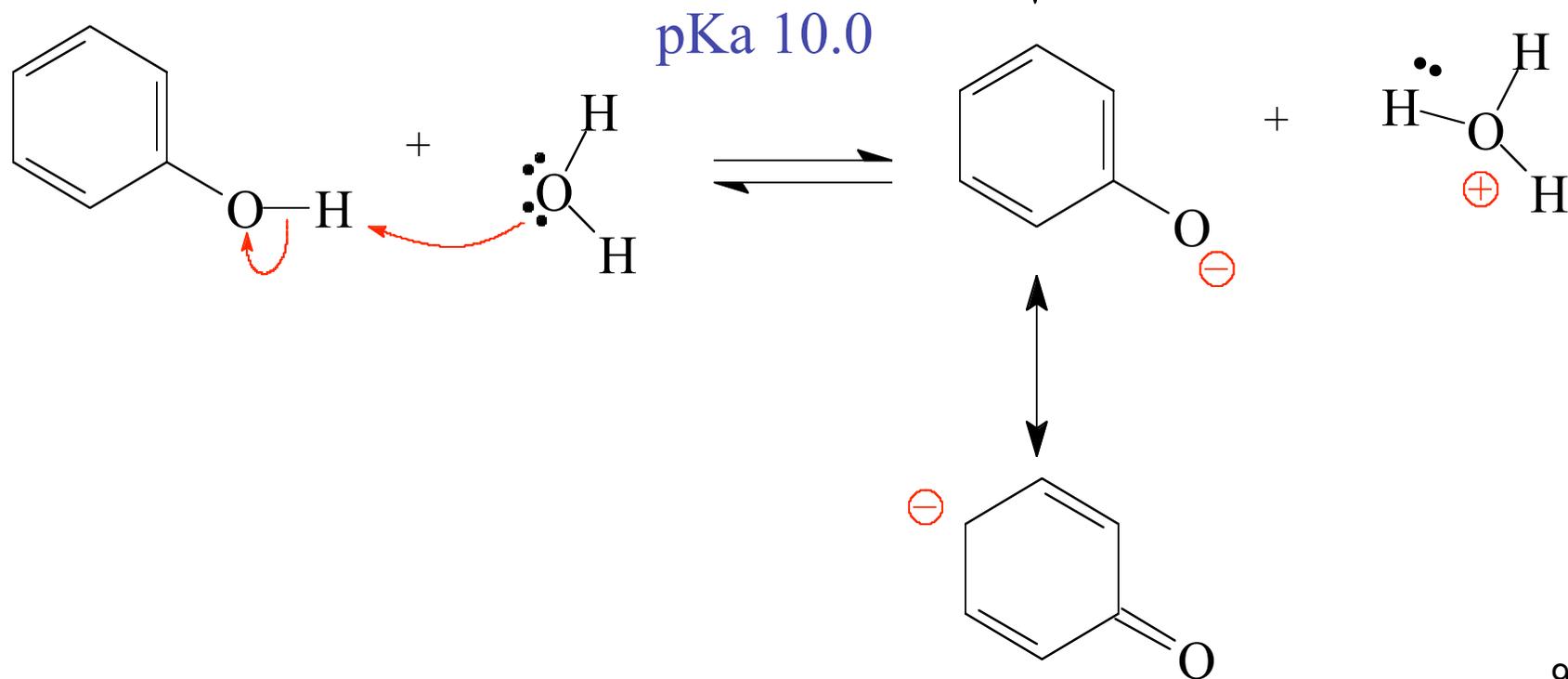
Dal punto di vista della reattività chimica, il fenolo subisce molto facilmente reazioni di **sostituzione elettrofila** aromatica (il gruppo -OH come sostituito sul benzene si definisce infatti un gruppo attivante in quanto rende l'anello più reattivo di quello del benzene).

Gli alcoli sono acidi molto deboli.

In assenza di gruppi elettron-attrattori (*che ne aumentano l'acidità*) e di gruppi elettron-repulsori (*che ne diminuiscono l'acidità*) i valori di K_a sono intorno a $1 \cdot 10^{-15}$.



L'anione fenato è stabilizzato per risonanza fra più forme limite. I fenoli sono acidi più forti degli alcoli (Acido fenico).



Stabilizzazione per risonanza della carica negativa

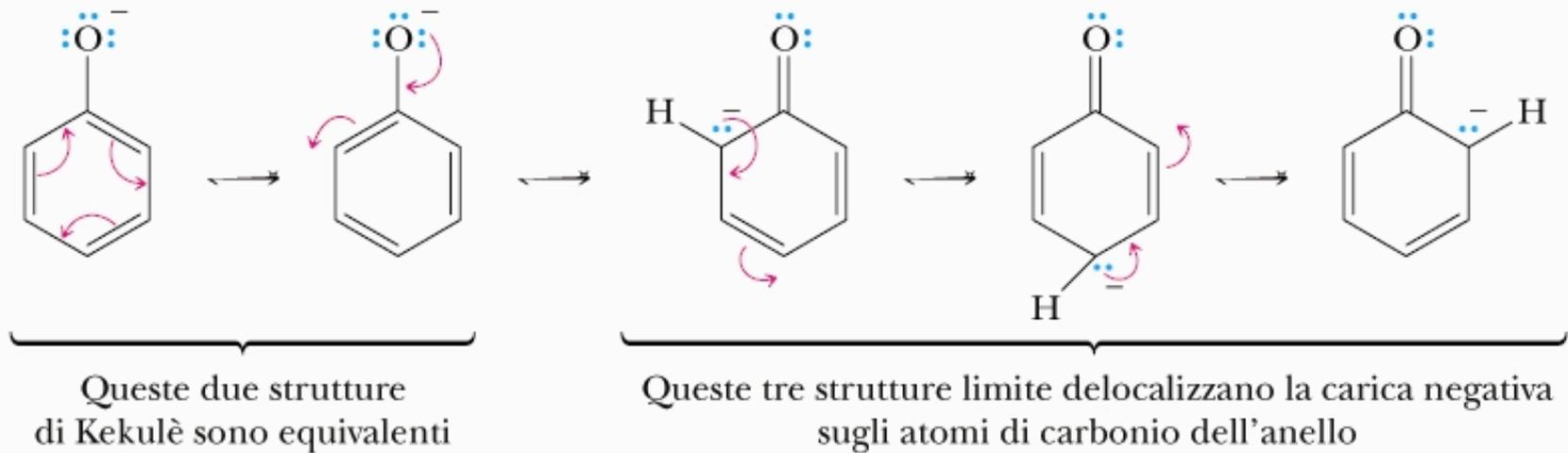
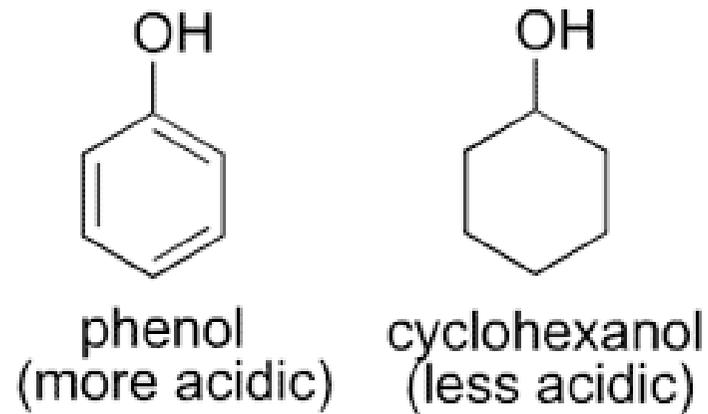


TABELLA 9.2 Acidità relative di soluzioni 0.1 M di etanolo, fenolo e HCl

| Equazione di ionizzazione acida | [H ⁺] | pH |
|---|----------------------|-----|
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ | 1×10^{-7} | 7.0 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ | 3.3×10^{-6} | 5.4 |
| $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ | 0.1 | 1.0 |

Il gruppo -OH degli alcoli può essere sostituito con un alogeno, in reazioni catalizzate da acidi con meccanismo di **sostituzione nucleofila**

Nucleofilo: base di Lewis

Elettrofilo: acido di Lewis

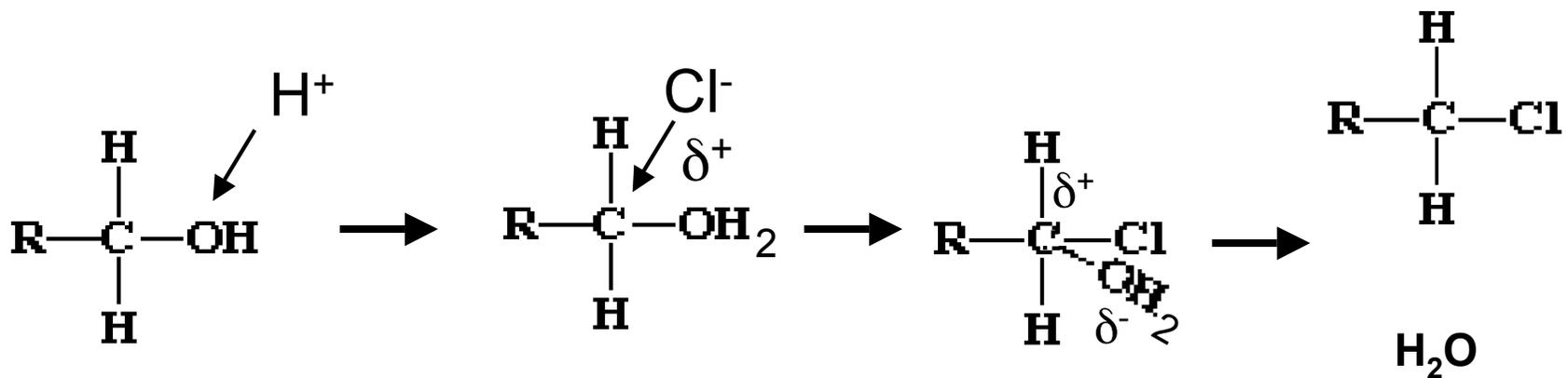


Reazione di un alcol primario con HCl

Stadio 1: l'atomo O del gruppo -OH viene protonato

Stadio 2: lo ione alogenuro attacca lo ione ossonio

Stadio 3: il complesso attivato perde una molecola d'acqua

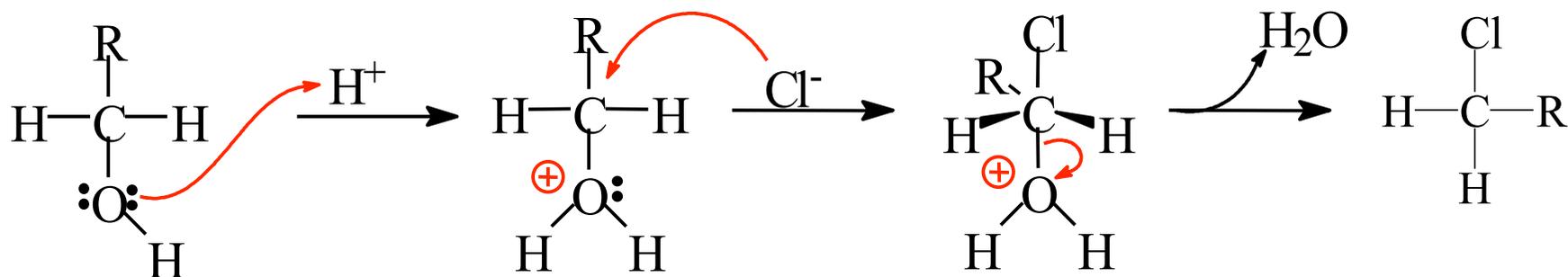


Cinetica della sostituzione nucleofila

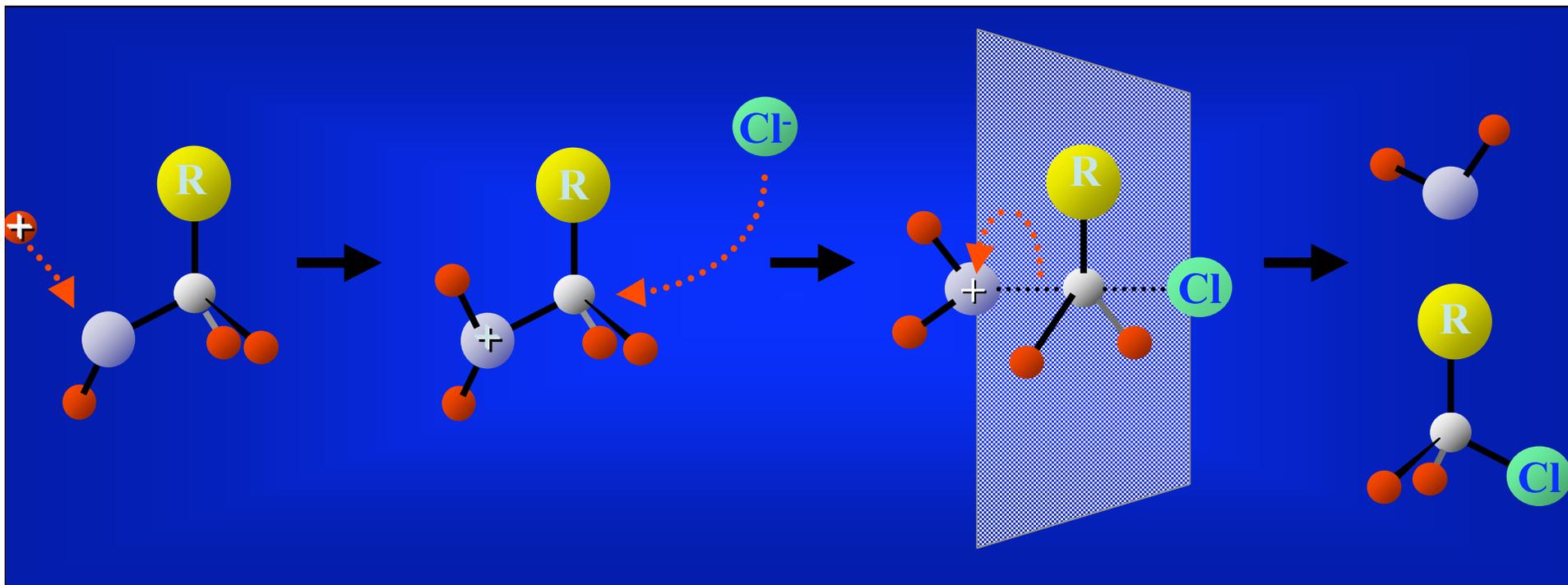
Si può dimostrare sperimentalmente che la reazione è del secondo ordine (**SN2**), poiché per farla procedere più velocemente occorre aumentare sia la concentrazione dell'alogeno derivato, sia quella di OH⁻.

$$v = k [\text{RCH}_2\text{OH}] [\text{HCl}]$$

SN2: Il fatto che la reazione segua una cinetica del secondo ordine sta a significare che essa richiede l'urto con due altre molecole. In questa reazione il Cl^- si mantiene il più lontano possibile dal gruppo OH , attacca cioè la molecola dalla parte opposta.

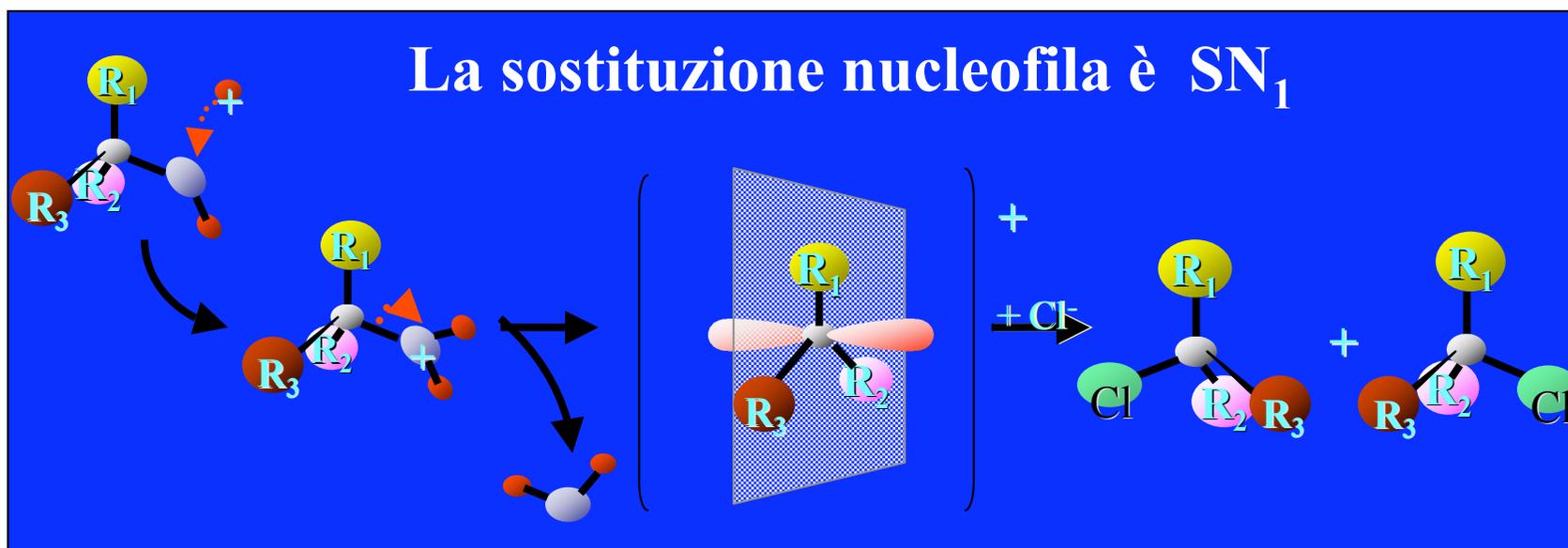
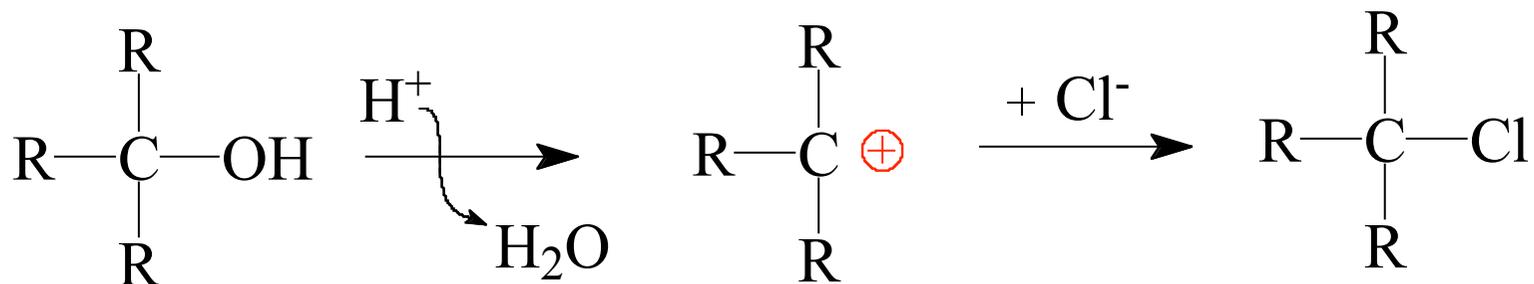


Quando l'urto ha una energia sufficiente, si forma il legame C-Cl e si spezza il legame C-OH . Si può notare come nello stato di transizione il carbonio sia "pentalegante", mentre i due atomi di idrogeno, il gruppo R e l'atomo di carbonio giacciono sullo stesso piano, con angoli di legame di circa 120° .



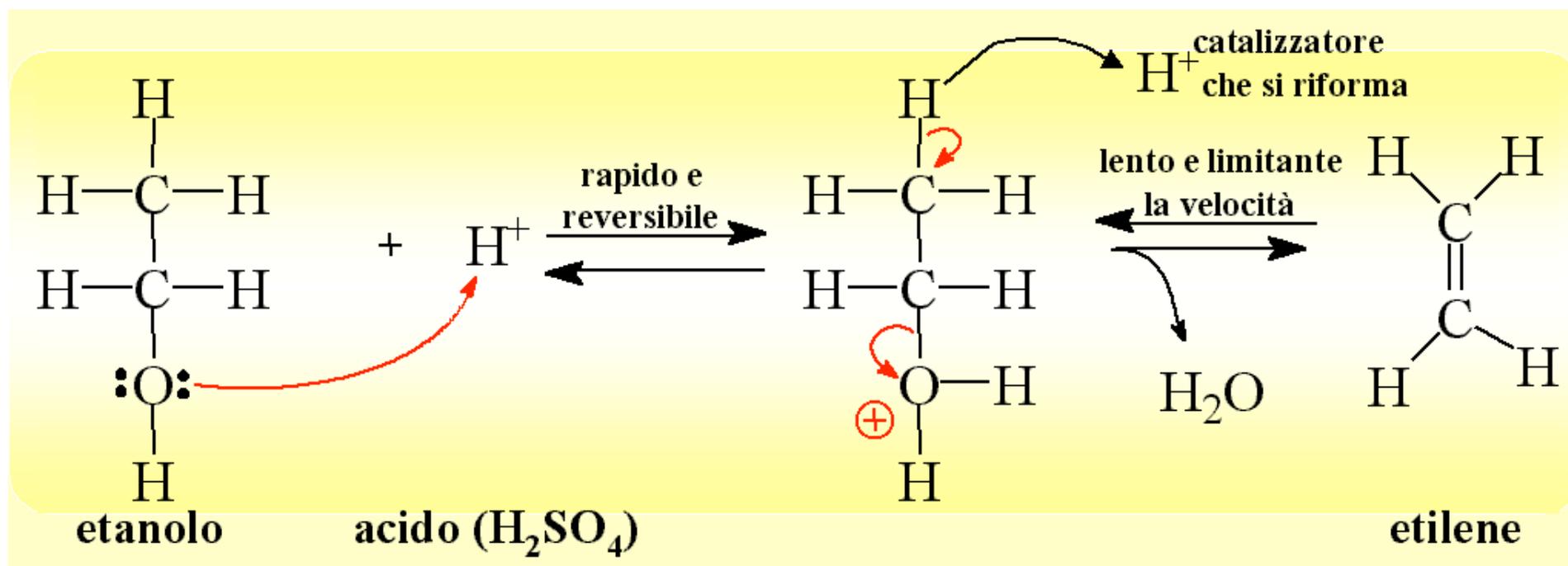
Una reazione SN2 provoca una inversione stereochimica completa della configurazione molecolare.

Reazione di un alcol terziario con acido alogenidrico



L'alcol terziario viene protonato dall'acido. L'alcol terziario protonato perde una molecola di acqua formando un carbocatione terziario che può essere attaccato dallo ione cloruro da un lato del piano di ibridazione oppure dall'altro lato

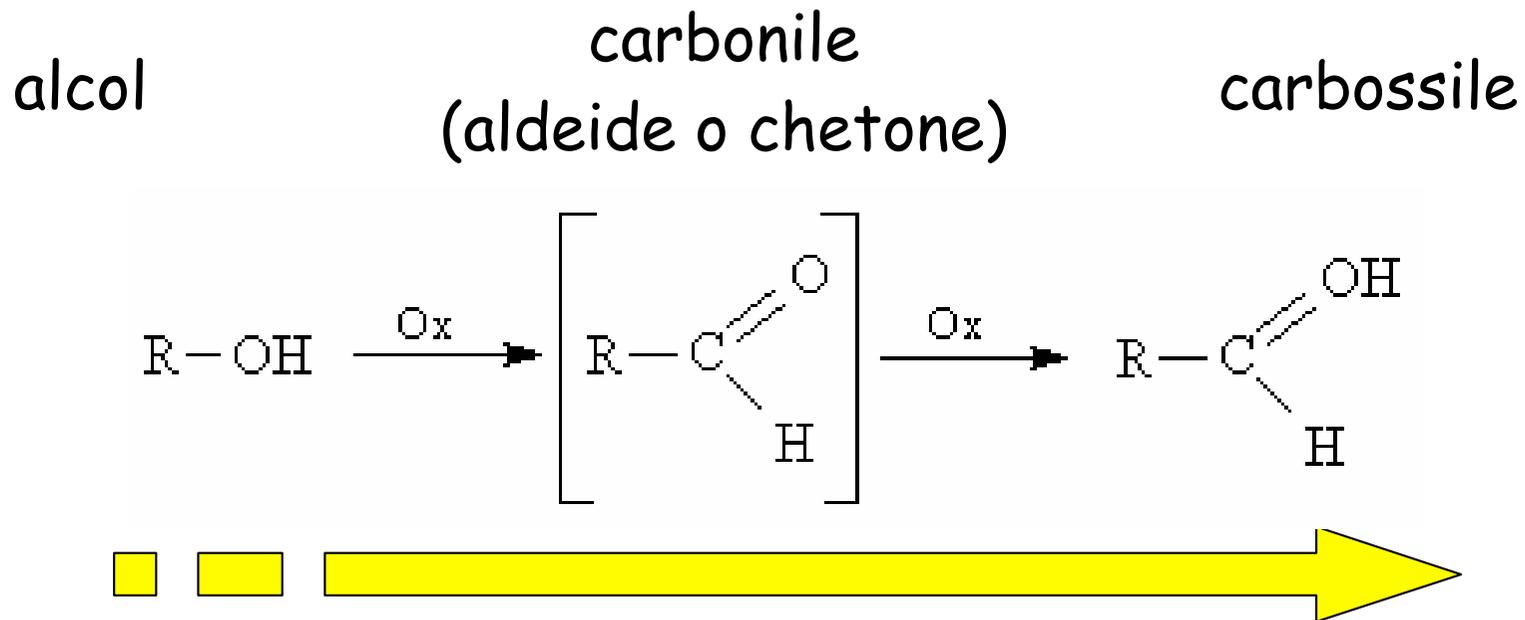
Disidratazione di un alcol primario in ambiente acido



Il meccanismo della reazione è E2

L'alcol è protonato dall'acido e quindi la velocità dipende sia dalla concentrazione dell'acido che da quella dell'alcol. Poi avvengono la contemporanea uscita del protone e dell'acqua. L'equilibrio può essere spostato verso l'etene o verso l'alcol a seconda della concentrazione dell'acido.

Reazioni di ossido-riduzione



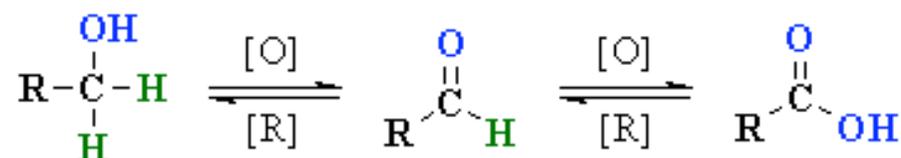
Numero di ossidazione del C crescente

N.B. alcol 1° → aldeide → carbossile

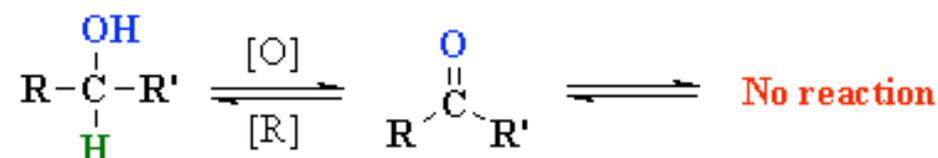
alcol 2° → chetone ✗

alcol 3° ✗

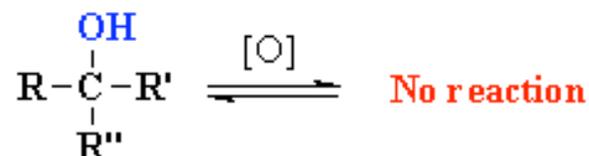
- The outcome of oxidation reactions of alcohols depends on the substituents on the carbinol carbon.
- In order for each oxidation step to occur, there must be **H** on the carbinol carbon.
- **Primary alcohols** can be oxidised to aldehydes or further to carboxylic acids.
 - In aqueous media, the carboxylic acid is usually the major product.
 - PCC or PDC, which are used in dichloromethane, allow the oxidation to be stopped at the intermediate aldehyde.



- **Secondary alcohols** can be oxidised to ketones *but* no further:

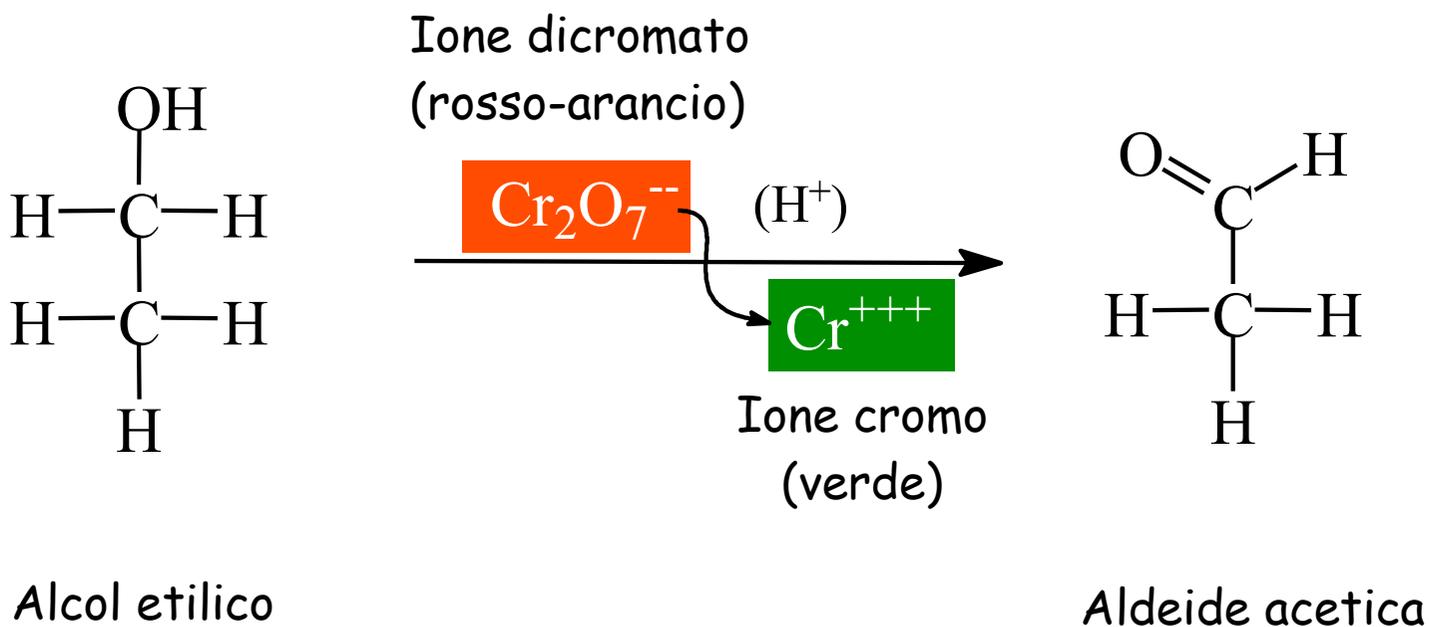


- **Tertiary alcohols** cannot be oxidised (no carbinol C-H)



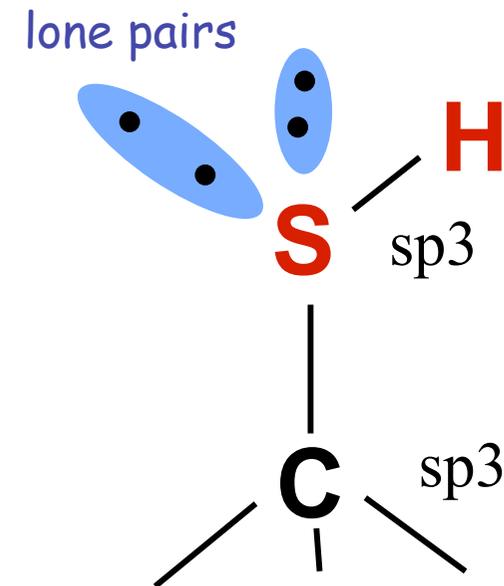
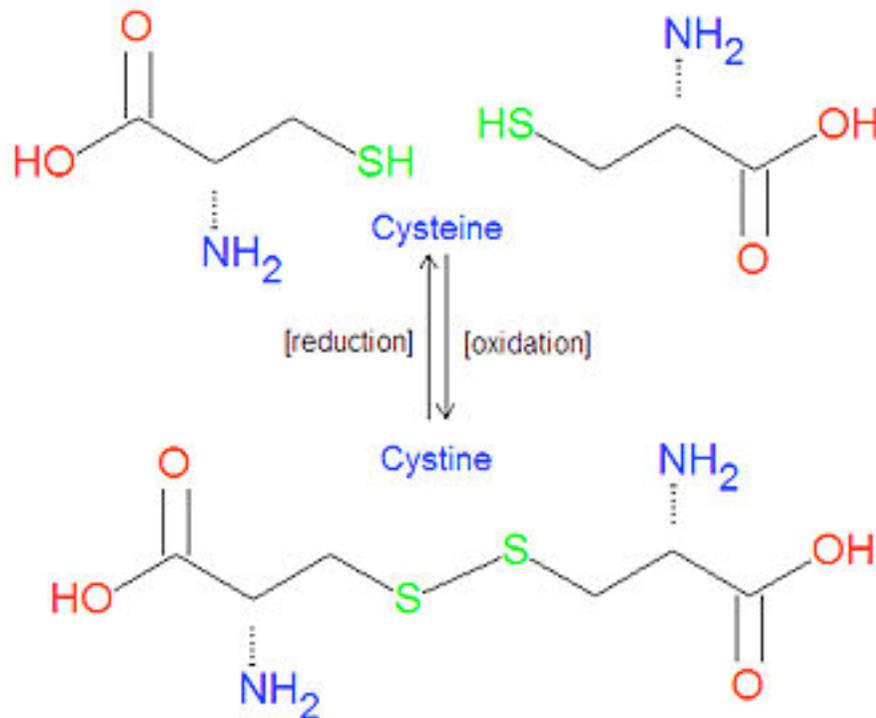


La variazione di colore dello ione dicromato nella reazione di ossidazione degli alcoli (e delle aldeidi) viene sfruttata nell'esame estemporaneo del tasso di etanolo nell'alito (test del palloncino).



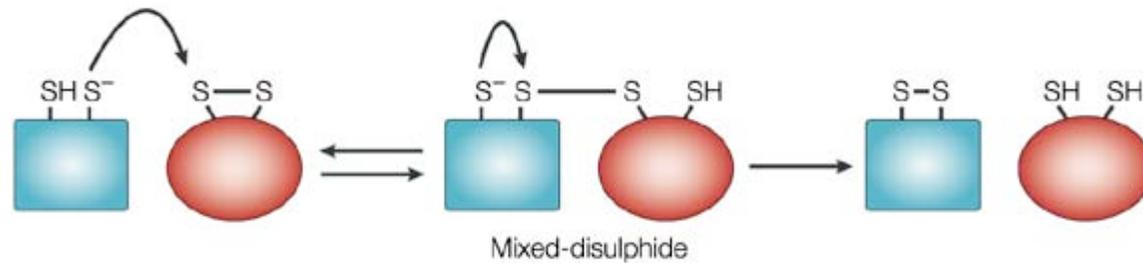
Tioli: Gruppo funzionale -SH

Reazioni di ossidazione

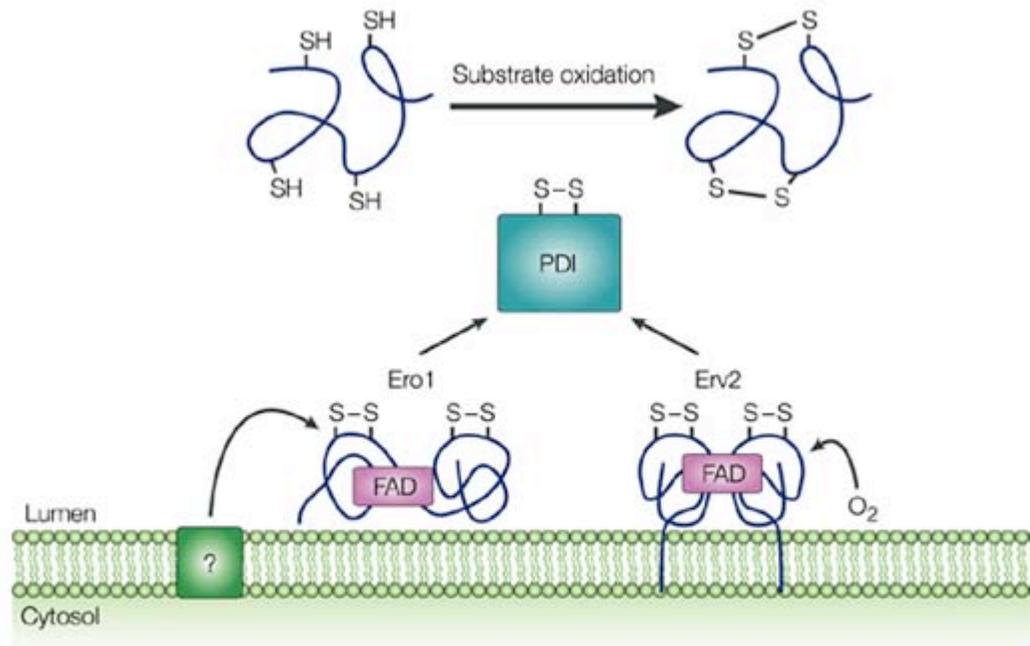


L'amminoacido cisteina

Dimero di cistina a seguito dell'ossidazione.



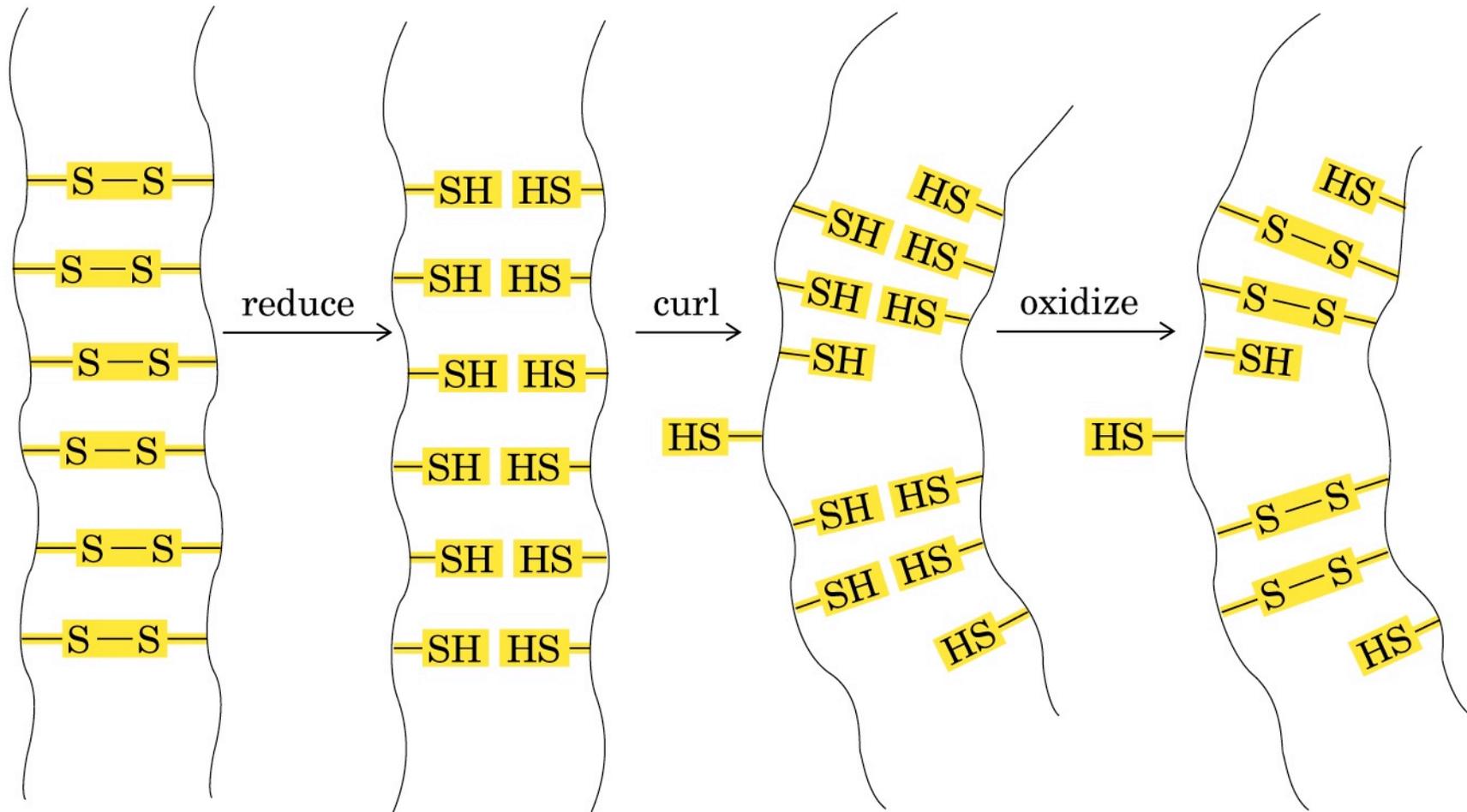
Nature Reviews | Molecular Cell Biology



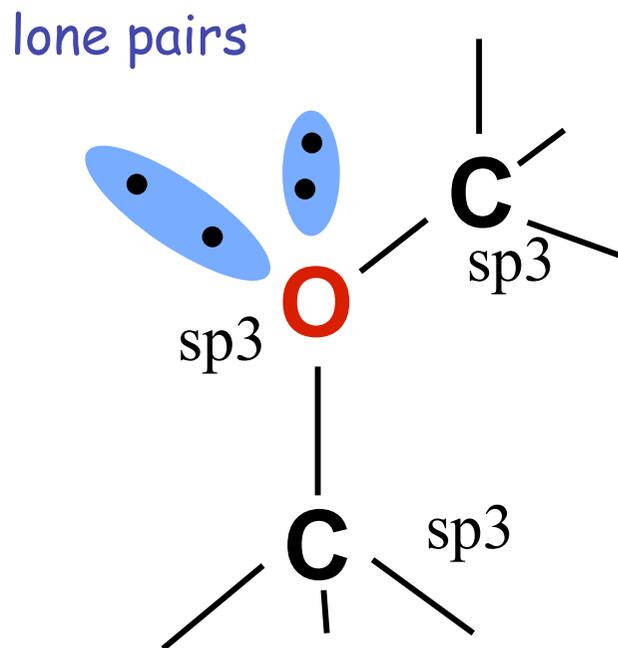
Nature Reviews | Molecular Cell Biology



LA PERMANENTE E' UN OPERAZIONE DI INGEGNERIA BIOCHIMICA

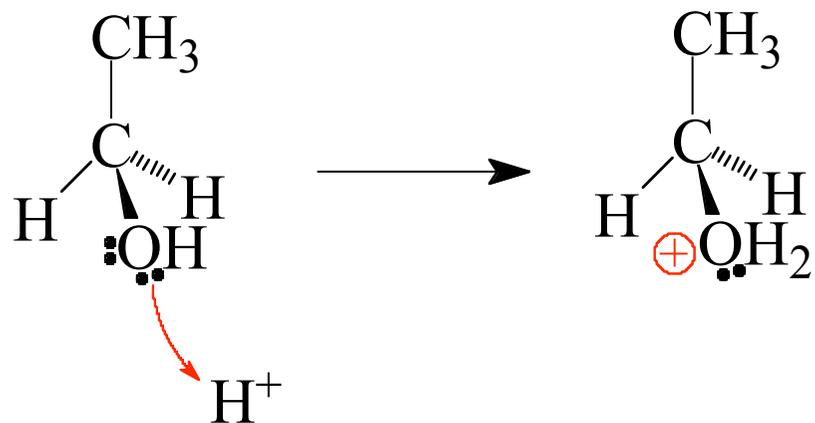


ETERI

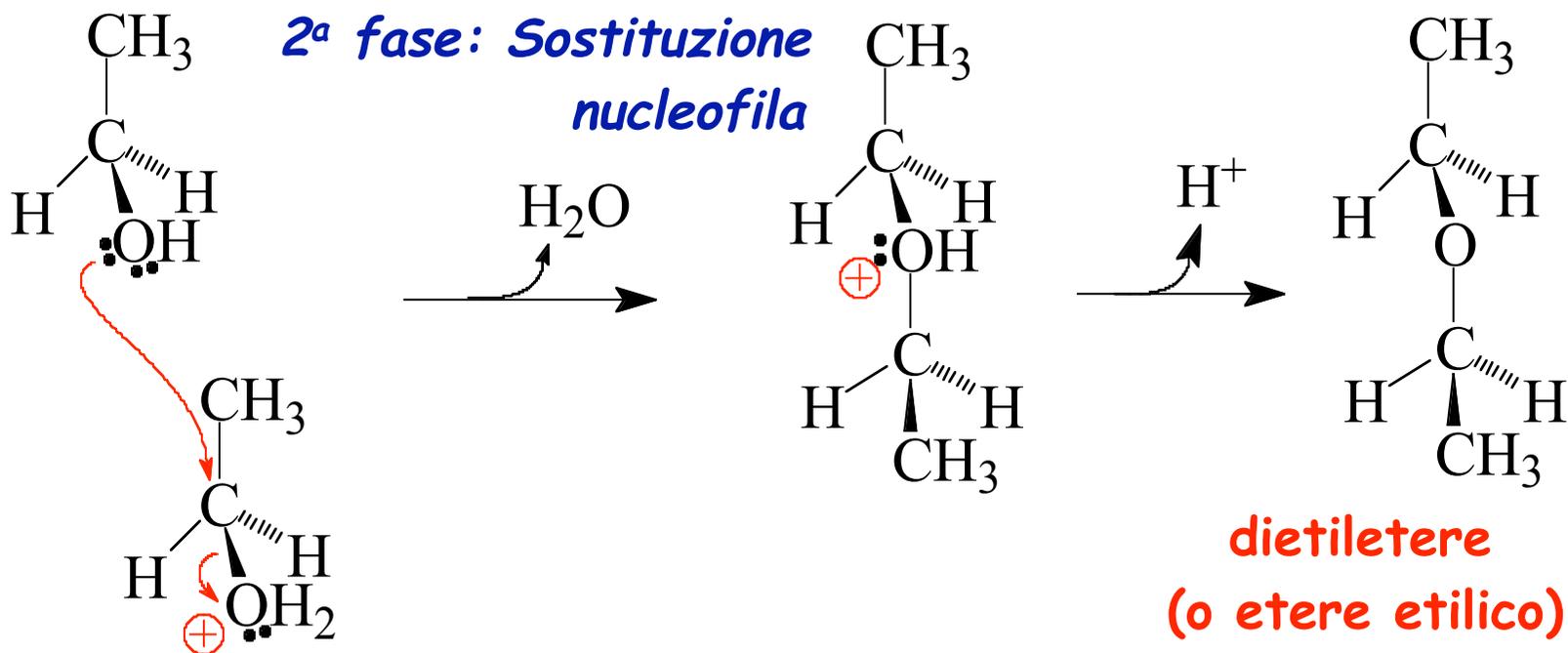


Gli eteri sono molecole si comportano da solventi polari aprotici, mancano atomi di idrogeno disponibili a formare ponti ad H. Sono molto volatili ed hanno proprietà anestetiche.

Per condensazione in ambiente acido di due molecole di etanolo si ottiene un etere (La reazione decorre con meccanismo S_N2)



1^a fase: Protonazione dell'alcol



**dieterere
(o etere etilico)**

Gli eteri devono essere considerati basi di Lewis: in ambiente acido acquoso sono facilmente protonati ed idrolizzati

