

CURS X

II.2. COMPUSI HIDROXILICI 1

II.2.1. ALCOOLI 1

- II.2.1.1. Clasificarea si nomenclatura 1
- II.2.1.2. Metode de obtinere a alcoolilor 2
 - II.2.1.2.1. Metode de obtinere a alcoolilor din hidrocarburi 2
 - II.2.1.2.2. Metode de obtinere a alcoolilor din alte functiuni organice si derivati functionali 2
- II.2.1.3. Proprietati fizice si spectrale 8
- II.2.1.4. Reactivitatea alcoolilor 9
 - II.2.1.4.1. Caracterul acido-bazic 9
 - II.2.1.4.2. Reactivitatea datorata caracterului nucleofil 11
 - II.2.1.4.2.1. Reactivitatea fata de alcooli si compusi halogenati 11
 - II.2.1.4.2.2. Reactivitatea fata de compusi carbonilici si carboxilici 13
 - II.2.1.4.2.3. Reactivitatea fata de oxoacizi anorganici si cloruri ale acestora 16
 - II.2.1.4.3. Reactivitatea fata de hidracizi 19
 - II.2.1.4.4. Reactivitatea ca agenti reductori: oxidarea alcoolilor 20
 - II.2.1.4.5. Transpozitia pinacolica 23

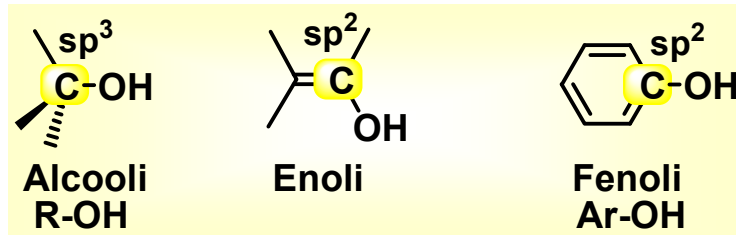
II.2.2. FENOLI 24

- II.2.2.1. Definitie si nomenclatura 24
- II.2.2.2. Metode de obtinere a fenolilor 24
 - II.2.2.2.1. Hidroxilarea alcalina 24
 - II.2.2.2.1.1. Hidroxilarea alcalina a acizilor sulfonici aromatici 24
 - II.2.2.2.1.2. Hidroxilarea alcalina a halogenoderivatilor aromatici 25
 - II.2.2.2.2. Hidroxilarea izopropilbenzenului 26
- II.2.2.3. Proprietati fizice si structurale 27
- II.2.2.4. Reactivitatea fenolilor 28
 - II.2.2.4.1. Reactivitatea grupei hidroxil fenolice 28
 - II.2.2.4.2. Reactivitatea inelului aromatic in reactii de Substitutie Electrofila 31
 - II.2.2.4.3. Reactii de Substitutie Electrofila specifice fenolilor 33
 - II.2.2.4.4. Oxidoreducerea radicalica a fenolilor 38

Modificarile ulterioare asupra continutului, operate de catre autor, nu fac obiectul vreunei notificari prealabile.

II.2. COMPUSI HIDROXILICI

Clasificarea de baza a acestei clase de compusi tine cont de tipul de hibridizare a atomului de carbon apartinand unui radical hidrocarbonat pe care este grefata functiunea organica monovalenta hidroxil (Curs 1, 3. II.):

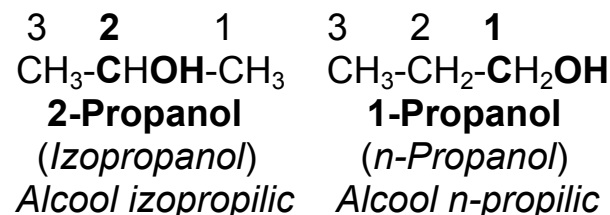


II.2.1. Alcooli

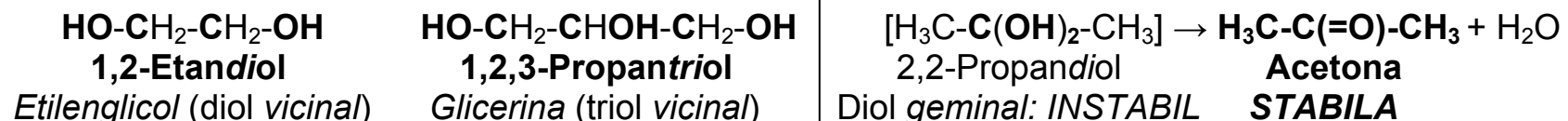
II.2.1.1. Clasificarea si nomenclatura

Nomenclatura: se adauga sufixul OL la numele hidrocarburii cu acelasi numar de atomi de carbon.

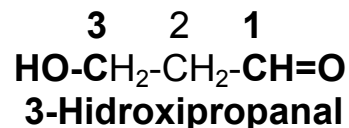
Incepand cu alcoolii C₃ se precizeaza pozitia gruparii hidroxil, de exemplu:



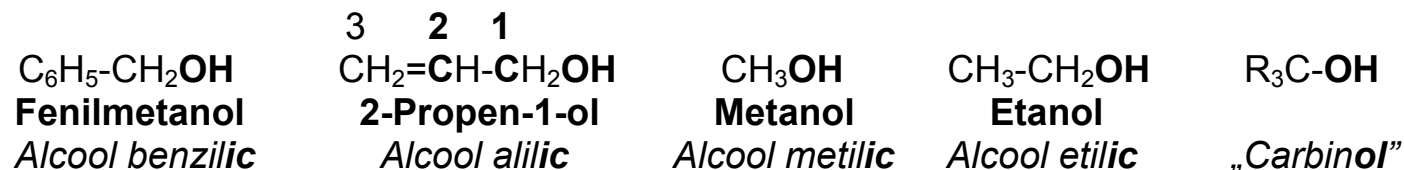
Prefixele multiplicative *di*, *tri* etc. se folosesc in cazul alcoolilor polihidroxicilici, de exemplu:



Daca pe catena hidrocarbonata se gasesc grefate si alte grupe functionale, in construirea denumirii se tine cont de prioritatea de citare a acestora in sensul crescator: R < X < C=C < OH < C=O < COOH. Prefixul gruparii functionale hidroxil este hidroxi (I.U.P.A.C.):



Sunt in uz si inca tolerate **denumiri triviale**, inclusiv cele care folosesc cuvantul **alcool** inaintea **radicalului hidrocarbonat** la care se adauga **sufixul ic**.



Clasificarea alcoolilor in functie de natura radicalului hidrocarbonat:

- **s a t u r a t i** : cu formula generala $C_2H_{2n+1}-OH$

alcoolii saturati cu **catena hidrocarbonata ciclica** $C_nH_{2n-1}-OH$ se mai numesc si „**ciclanoli**”

- **n e s a t u r a t i** : $H_2C=CH-CH_2OH$ gruparea hidroxil este legata de un atom de carbon hibrid sp^3 (nu confunda cu enolii !!)

- **a r o m a t i c i** : $C_6H_5-CH_2OH$ dar gruparea hidroxil este legata de un atom de carbon hibrid sp^3 (nu confunda cu fenolii !!)

Clasificarea in functie de natura atomului de carbon hibrid sp^3 care poarta grupa functionala monovalenta hidroxil:



II.2.1.2. Metode de obtinere a alcoolilor

II.2.1.2.1. Metode de obtinere a alcoolilor din hidrocarburi

1. DIN ALCANI: prin oxidare radicalica (**Substitutie Radicalica**, **S.R.** Curs 6, I.1.1.3.1.3.)

2. DIN ALCHENE: prin aditia apei in cataliza acida (**Aditie Electrofila**, **A.E.** Curs 7, I.1.3.5.1.2.2.)

prin hidroborare (**Aditie Electrofila**, **A.E.** Curs 7, I.1.3.5.1.2.3.)

prin oximercurare (**Aditie Electrofila**, **A.E.** Curs 7, I.1.3.5.1.2.4.)

prin reactie Prins (**Aditie Electrofila**, **A.E.** Curs 7, I.1.3.5.1.2.5. B)

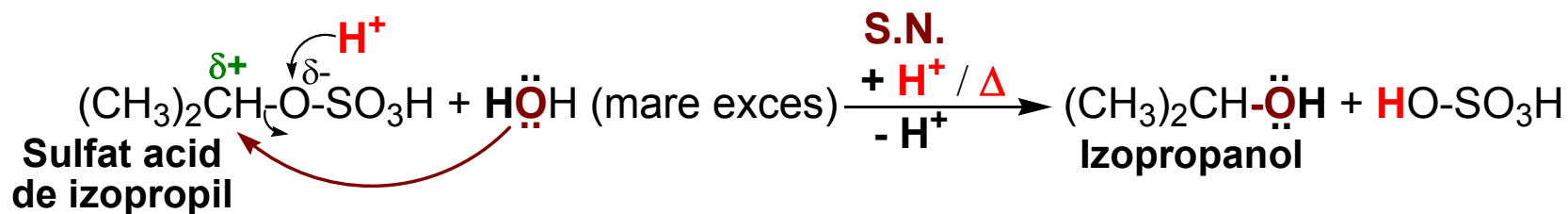
prin oxidare (Curs 7, I.1.3.5.3.1.)

II.2.1.2.2. Metode de obtinere a alcoolilor din alte functiuni organice si derivati functionali

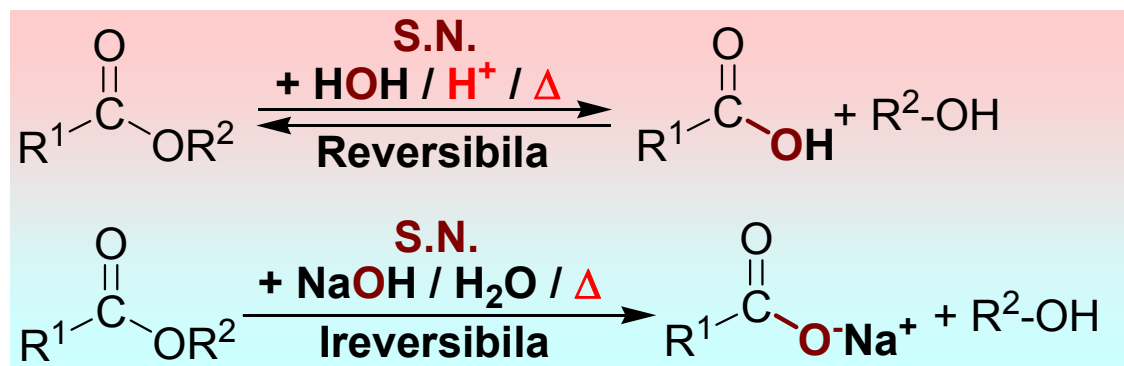
1. DIN COMPUSI HALOGENATI: prin hidroliza alcalina a celor cu reactivitate marita sau normala (**Substitutie Nucleofila** **SN₁**, **SN₂**, Curs 9, II.1.5.1.1., Curs 9 II.1.5.1.2.).

2. DIN DERIVATI FUNCTIONALI:

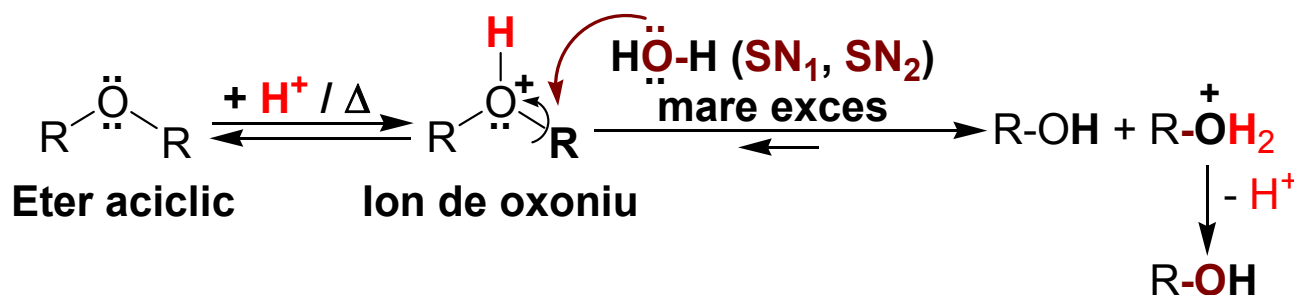
A) Hidroliza in cataliza acida („acidoliza”) a esterilor alchilsulfurici (Curs 7, I.1.3.5.1.2.2.):



B) Hidroliza esterilor organici in cataliza acida („acidoliza”) sau in mediu bazic (vezi si Curs 13, II.5.3.3.):

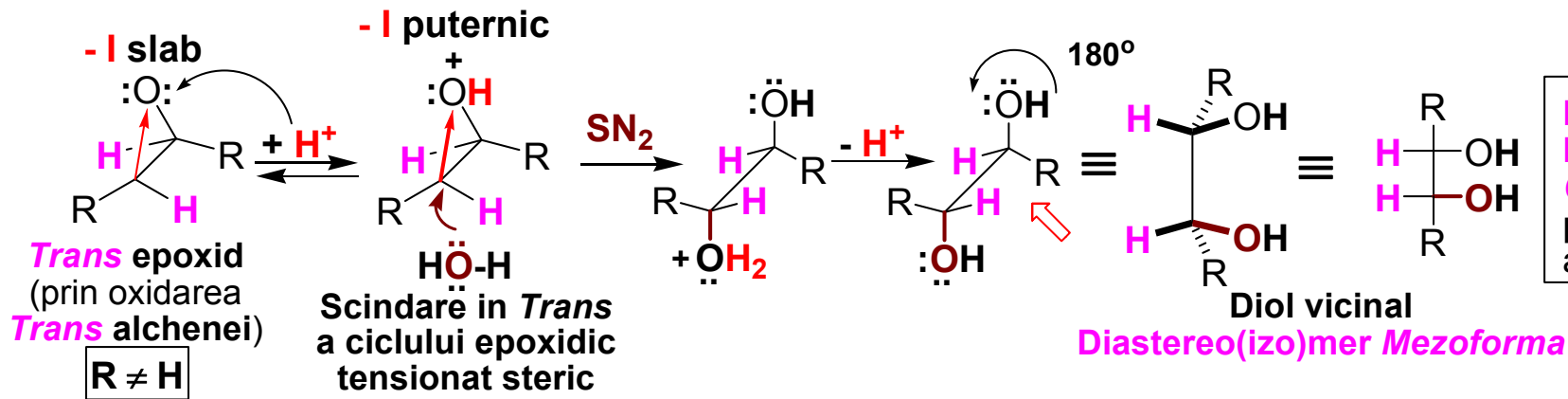


C) Hidroliza acida („acidoliza”) eterilor aciclici si a celor ciclici (e.g. epoxizi, Curs 7, I.1.3.5.3.1.1.):



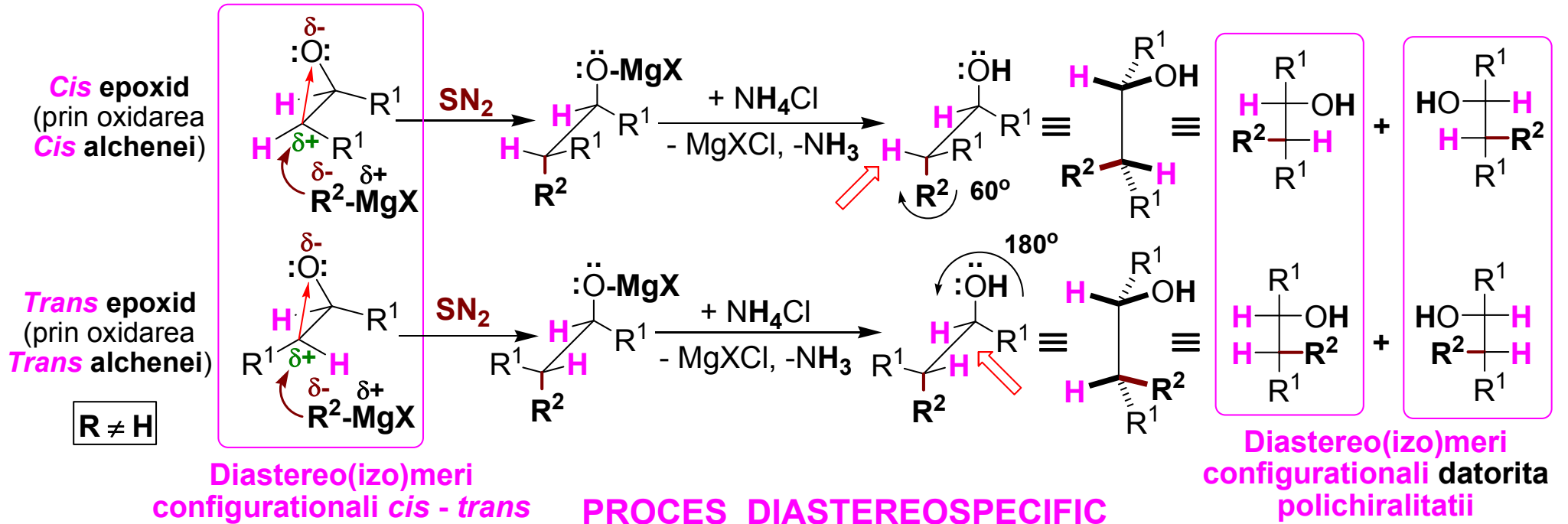
- i) Ruta **SN₁** este preferata in cazul in care **R⁺** este carbocation **tertiar** sau **secundar**.
Reactie secundara posibila: *deshidratarea alcoolului la alchena corespunzatoare.*
- ii) Eterii inferiori (CH₃-O-CH₃, C₂H₅-O-C₂H₅) prefera ruta **SN₂** si sunt foarte rezistenti la acidoliza.

D) Deschiderea diastereospecifica in TRANS a epoxizilor (oxiranilor) ca si eteri ciclici:
i) prin hidroliza acida („acidoliza”, Curs 7, I.1.3.5.3.1.1.):



**PROCES
 DIASTEREOSPECIFIC:**
Cis-alchena furnizeaza
 perechea de enantiomeri
 ai diolului (racemic)

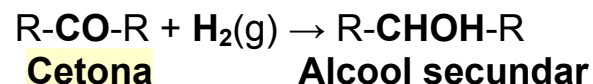
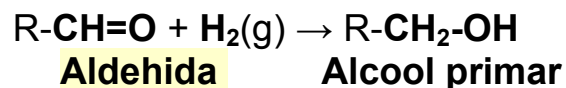
ii) prin tratare cu compusi organomagnezieni (Grignard) in mediu anhidru, hidrolizat in final:



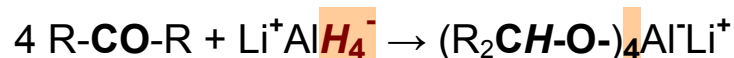
3. DIN COMPUSI CARBONILICI si ANALOGI CARE CONTIN GRUPE >C=O

A) Hidrogenarea aldehydelor si cetonelor:

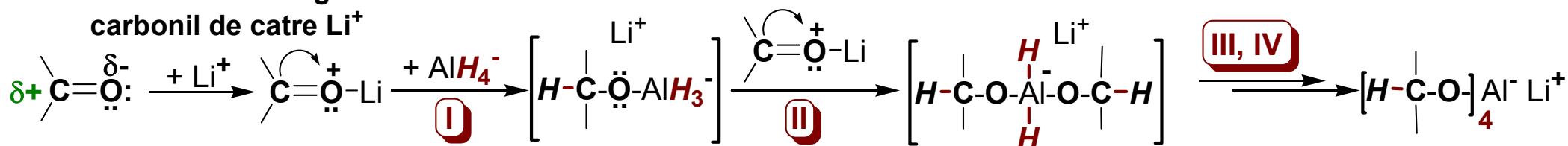
- cu hidrogen gazos in prezenta catalizatorilor metalici fin divizati (Ni, Pt, Pd)
- aldehydele furnizeaza alcooli primari iar cetonetele, alcooli secundari.

B) Reducerea aldehydelor si cetonelor cu hidruri metalice: ionul de hidrura H^- ca nucleofil dur

- sunt de interes $\text{Li}^+\text{AlH}_4^-$ (hidrura de litiu si aluminiu) si Na^+BH_4^- (borohidrura de sodiu).



Activarea dublei legaturi
carbonil de catre Li^+

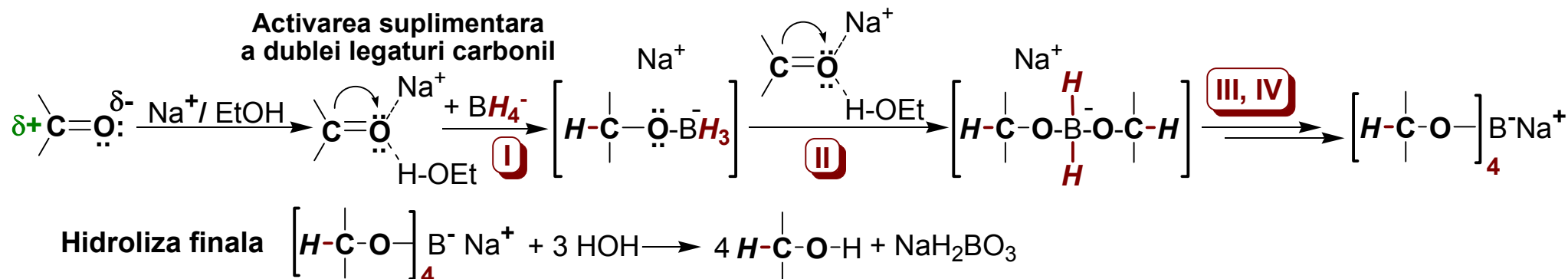


Nota 1: din cei patru ioni de hidrura care se comporta ca agenti nucleofili in realitatea experimentală sunt transferati cel puțin doi dintre ei după care procesul scade in eficacitate.

Nota 2: LiAlH_4 este un reactiv energic de reducere si foarte sensibil la umiditate; cu apa hidrolizeaza violent !!



Se lucreaza cu exces de LiAlH_4 pentru a mentine eficacitatea reactivului !

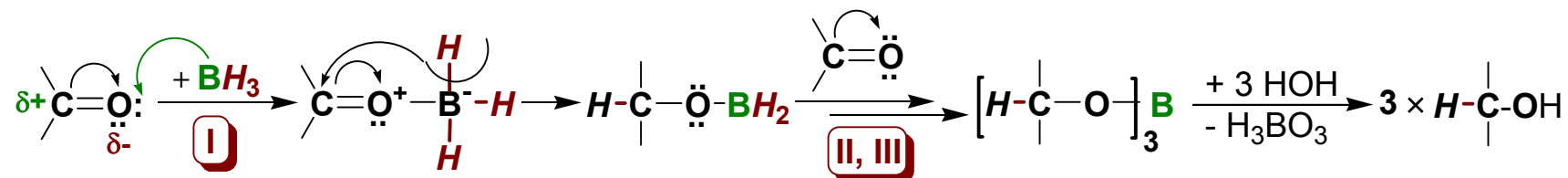


Nota 1: din cei patru ioni de hidrura sunt transferati maximum doi.

Nota 2: Solventul EtOH este necesar si pentru a activa, suplimentar, dubla legatura carbonilica (Na⁺, singur este insuficient).

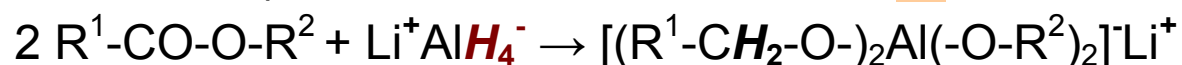
Nota 3: NaBH₄ este mai putin eficienta decat LiAlH₄ dar mai toleranta cu conditiile de reactie (temperatura, umiditate, etc).

- in unele cazuri, este eficace si boranul BH₃:

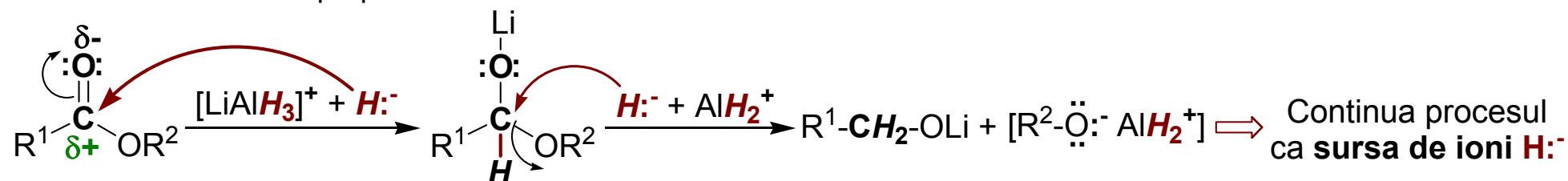


C) Reducerea esterilor organici:

- decurge similar reducerii compusilor carbonilici, sub actiunea Li⁺AlH₄⁻.

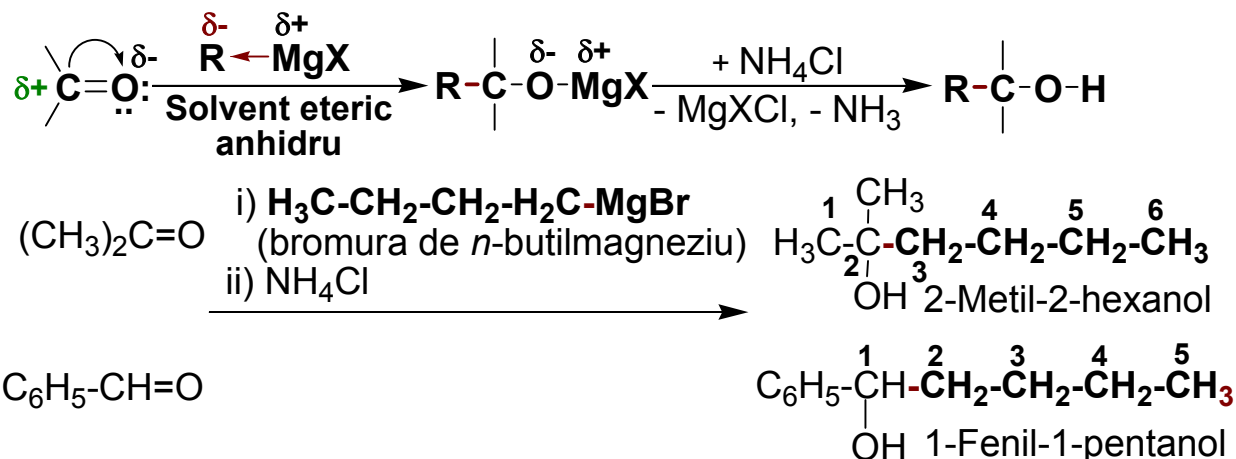


- este redusa functiunea carbonil din ester pana la alcool primar, concomitent cu eliberarea alcoolului initial din care a fost preparat esterul.



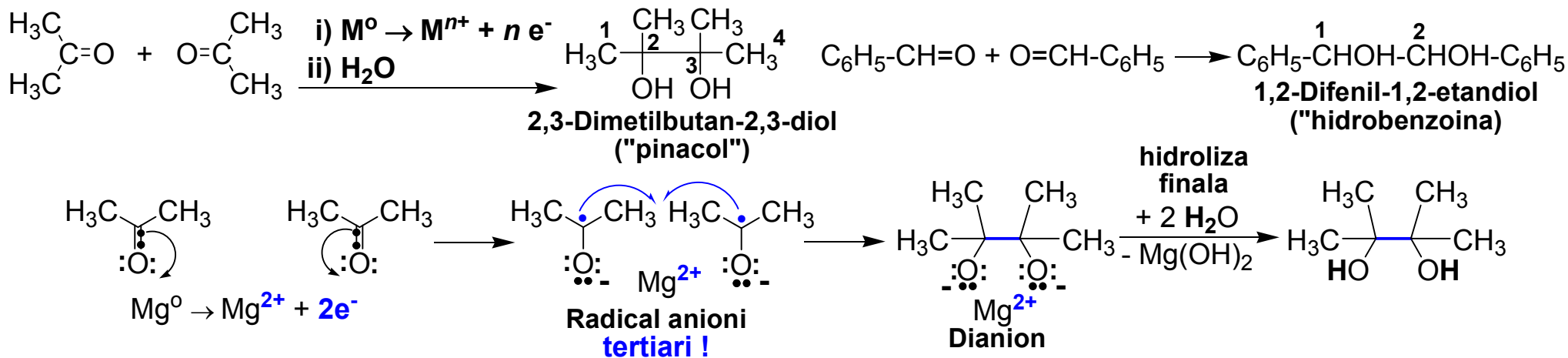
D) ADITIA COMPUSILOR ORGANOMAGNEZIENI (GRIGNARD) LA COMPUSI CARBONILICI

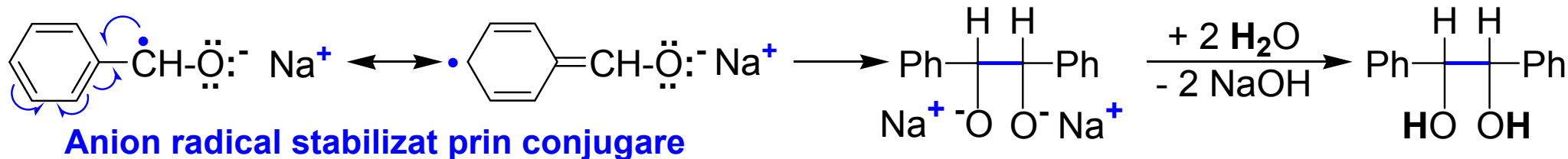
- **Aditica Nucleofila (A.N.)** a organomagnezienilor la aldehyde furnizeaza alcooli secundari (excepție formaldehida).
- **Aditica Nucleofila (A.N.)** a organomagnezienilor la cetone furnizeaza alcooli tertiar.
- Reactia are loc in mediu de eter anhidru iar in final se hidrolizeaza in mediu (slab) acid.



E) CONDENSAREA PINACOLICA

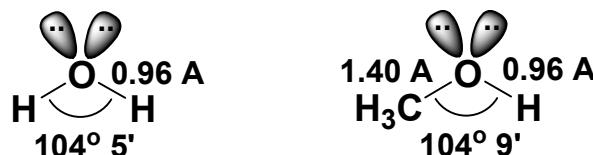
- **Metoda speciala** de preparare a **diolilor vicinali** din **cetone** sau **aldehyde aromatice** (nu in sa si alifaticе!) sub **actiunea reductoare** a unor **metale (Al, Mg, Zn, Na)** in mediu anhidru, la cald:





II.2.1.3. Proprietati fizice si spectrale

Din punct de vedere structural, **alcoolii (R-OH)** se aseamana cu **apa (H-OH)** si cu **eterii (R-O-R)**: sunt molecule angulare in zona **legaturilor -O-** iar **legatura $\sigma_{\text{Csp}^3-\text{Osp}^3}$** este polara in favoarea oxigenului.



Solubilitatea in apa: o regula generala prevede ca aceasta scade odata cu cresterea radicalului hidrocarbonat (R) si creste odata cu cresterea numarului de grupe hidroxil. Pentru o aceeaasi catena, odata cu cresterea ramificarii catenei, creste solubilitatea in apa.

Punctul de fierbere: o data cu cresterea masei moleculare creste si punctul de fierbere; pentru o aceeaasi catena, punctul de fierbere scade odata cu cresterea ramificarii catenei.

	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_2\text{OH}$
P.f. ($^\circ\text{C}$ / 760 mm Hg):	78.3	197.0	195.0
Solubilitatea in apa:	∞	∞	0.05 %

Punctele de fierbere ridicate ale alcoolilor si solubilitatile acestora in apa se datoresc asocierii puternice prin formarea de legaturi de hidrogen intra- si intermoleculare.

Alcoolii formeaza, de regula, **azeotropi** (heterogeni) cu **apa**; in scopul anhidrificarii, de exemplu, **Etanolul (4 % apa)** se distila de pe oxid de calciu (CaO) sau clorura de calciu (CaCl_2) pentru a furniza „**alcoolul absolut**” (< 0.5 % apa).

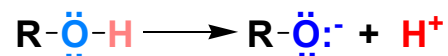
Densitatile sunt subunitare pentru alcoolii alifatici si usor supraunitare pentru cei aromatici si polialcoolii.

Proprietati spectrale specifice (IR, RMN si MS, vezi Curs 4 - 6).

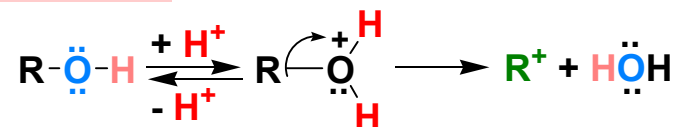
II.2.1.4. Reactivitatea alcoolilor

Reactivitatea alcoolilor se manifesta in doua directii fundamentale:

- scindarea legaturii hidroxicale, datorata caracterului (slab) acid al alcoolilor



- scindarea legaturii C-O in mediu acid:

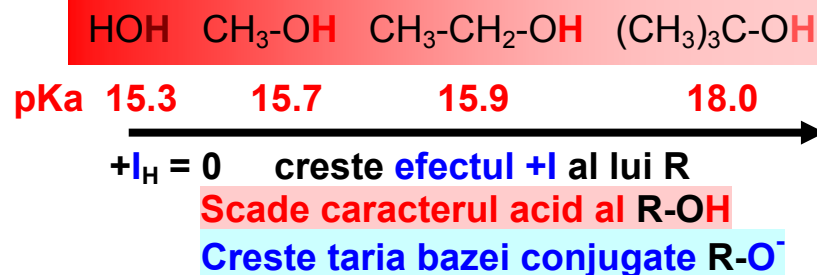


DE RETINUT: gruparea hidroxicale este o Grupare Fugace slaba din cauza bazicitatii sale ridicate (HO^-); ea devine inasa o buna Grupa Fugace prin protonare (apa este o baza mult mai slaba!).

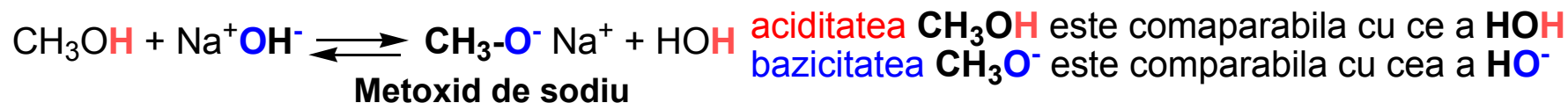
II.2.1.4.1. Caracterul acido-bazic

CARACTERUL ACID:

- se datoreaza caracterului polar al legaturii $\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$
- este fundamental influentat de natura radicalului hidrocarbonat saturat R: pe masura ce radicalul hidrocarbonat saturat R este mai voluminos si mai ramificat (adica manifesta un efect +I mai important), aciditatea scade, de exemplu:



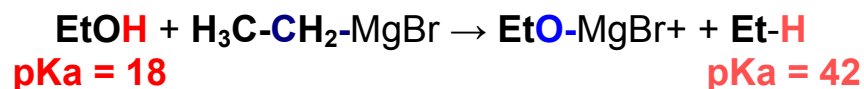
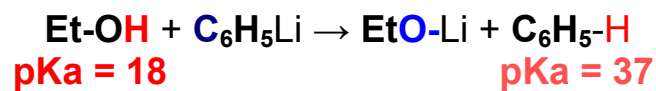
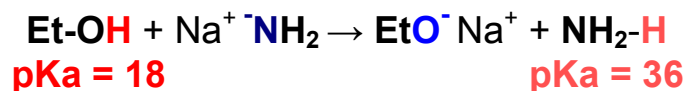
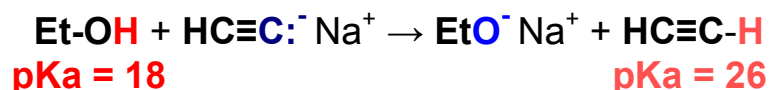
- cu exceptia metanolului (avand pKa comparabil cu al apei), alcoolii cu catena hidrocarbonata saturata R-OH sunt acizi mai slabi decat apa; in mod corespunzator, bazele lor conjugate R-O⁻ (numite „alcoxizi”) sunt baze mai tari decat baza conjugata apei, ionul de hidroxil HO⁻.



- **alcoolii superiori nu pot fi deprotonati de catre ionul hidroxil** (sunt acizi prea slabi); **alcoizii corespunzatori se prepara prin reactia directa cu sodiu metalic** (sau alt metal suficient de electropozitiv **K, Mg, Al**, etc.) in **conditii anhidre**:

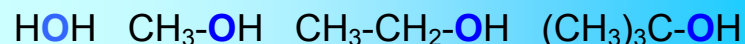


- **alcoolii pot fi deprotonati cu usurinta de catre baze conjugate unor acizi mai slabi decat ei** si care sunt, evident, **baze mai tari ca ionul de alcoxid**, de exemplu:

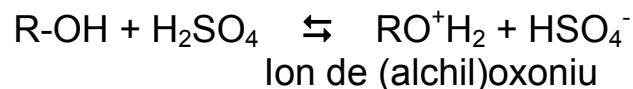
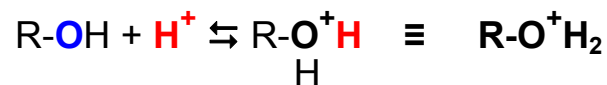


CARACTERUL BAZIC:

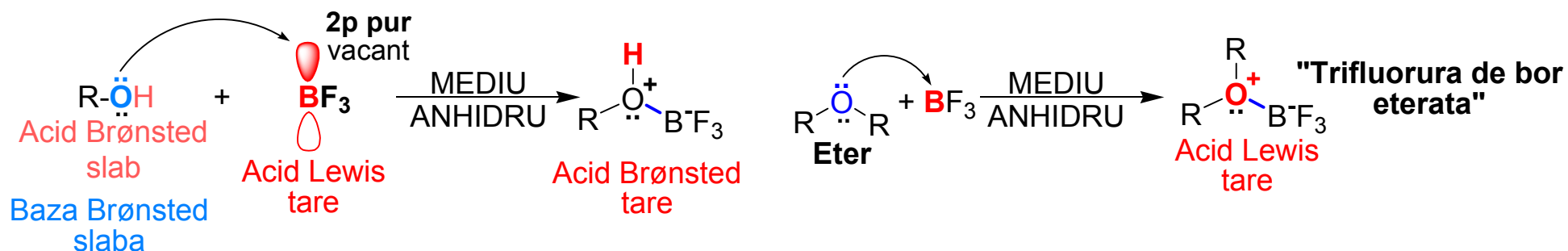
- se datoreaza **existentei celor doua perechi de electroni** neparticipanti de la **oxigenul hidroxilic**.
- **caracterul bazic al alcoolilor** se manifesta numai fata de **acizi (foarte) tari, Brønsted sau Lewis**.
- cu **cat densitatea electronica la oxigenul hidroxilic creste, caracterul bazic se intensifica**:



$+I_{\text{H}} = 0$ **creste efectul +I al lui R**
Creste taria bazei R-OH



- aceeași comportare **R-OH** o manifestă și față de **Acizii Lewis**, la fel ca și **eterii (R-O-R)**, utilizați **tocmai** în scopul de a **stabiliza, temporar**, unii **Acizi Lewis** foarte energici, de exemplu:



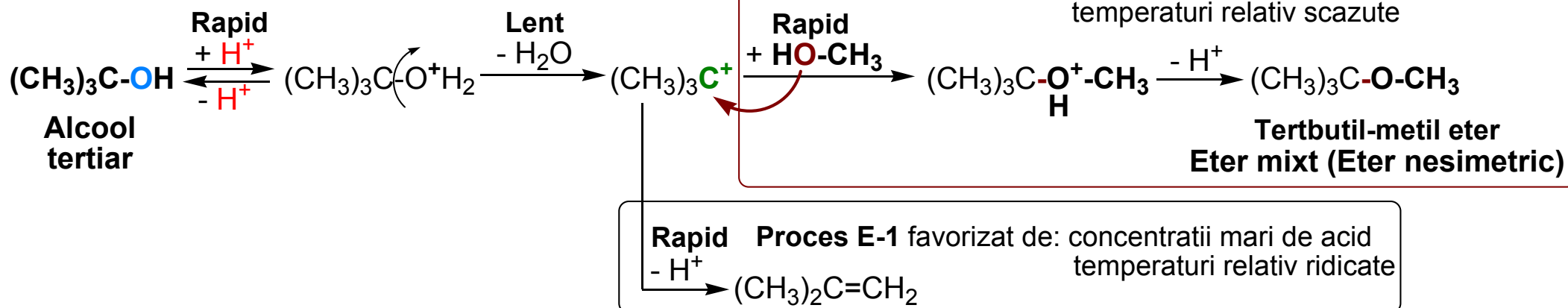
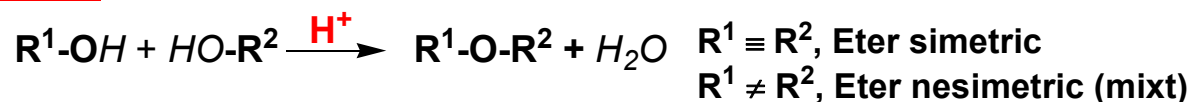
II.2.1.4.2. Reactivitatea datorată caracterului nucleofil

II.2.1.4.2.1. Reactivitatea față de alcooli și compuși halogenati

ETERIFICAREA

Alcoolii se manifestă ca **agenți nucleofili** față de **atomul de carbon hibrid sp³** din **alcooli** sau **compuși halogenati**:

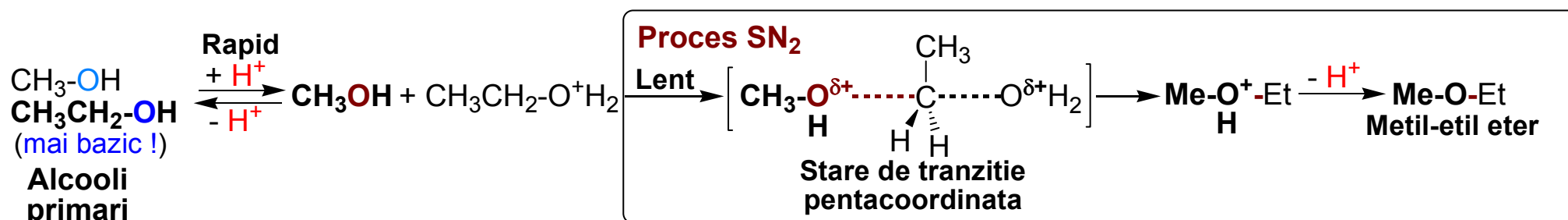
Eterificarea în cataliză acidă:



Nota 1: mecanismul SN_1 implica alcoolul tertiar, mai bazic, ca sursa de carbocation mai stabil.

Nota 2: in ansamblu metoda nu este total chemioselectiva deoarece:

- pot apare produsi de eliminare E-1, indiferent de scopul sintezei: eter simetric sau nesimetric.
- nu pot fi evitati eterii simetrici, in cazul de mai sus Me-O-Me (Me₂O, prin mecanism paralel SN_2) si (t-Bu)-O-(t-Bu) [(t-Bu)₂O, prin mecanism SN_1].



Nota 1: mecanismul SN_2 implica alcooli primari.

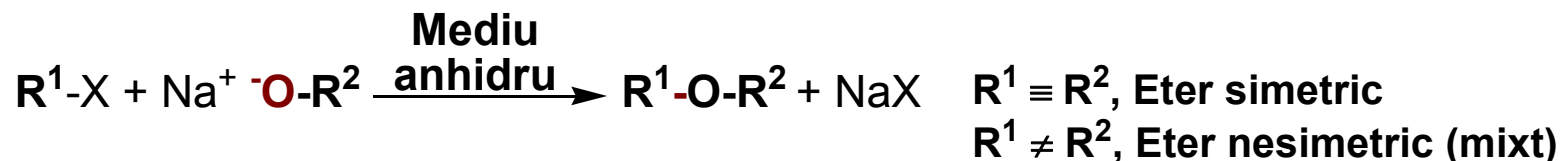
Nota 2: in ansamblu metoda nu este total chemioselectiva deoarece nu pot fi evitati eterii simetrici, in cazul de mai sus Me-O-Me (Me₂O) si Et-O-Et (Et₂O).

Nota 3: nu are importanta care dintre alcoolii primari se protoneaza preferential, rezultatul final este acelasi.

Eterificarea in mediu bazic (vezi si Curs 9, II.1.5.1.4.):

Metoda Williamson

Consta din tratarea compusilor halogenati cu reactivitate marita sau normala cu alcoxizi, in mediu anhidru. Este metoda preferata pentru obtinerea eterilor (ne)simetrici.



Nota 1: se utilizeaza alcoxidul alcalin al alcoolului cu caracter acid mai pronuntat (R mai putin voluminos).

Nota 2: mecanismul este, de-obicei, SN_2 .

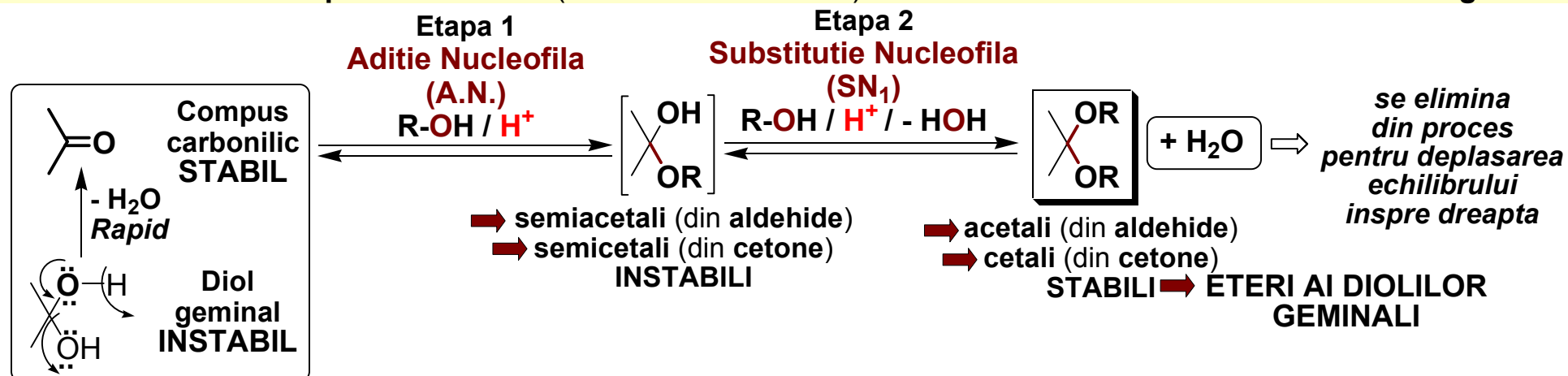
Nota 3: produsul secundar posibil este cel de eliminare E-2 corespunzator lui R¹-X.

Nota 4: mediul anhidru este necesar pentru a evita hidroliza alcoxidului alcalin.

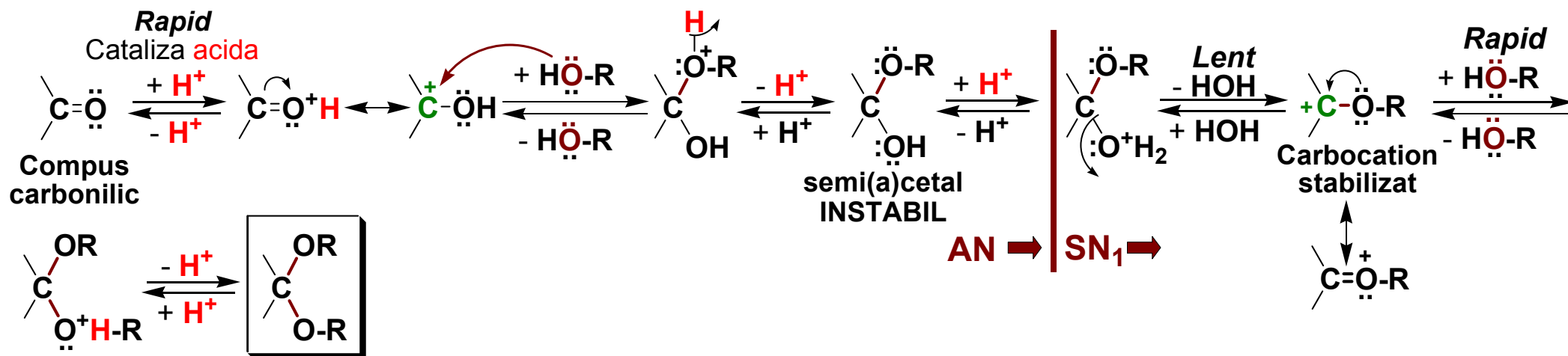
II.2.1.4.2.2. Reactivitatea fata de compusi carbonilici si carboxilici

(A) CETALIZAREA:

Reactie a alcoolilor cu compusi carbonilici (aldehide sau cetone) in **cataliza acida** furnizand eteri ai diolilor geminali.



Mecanism:

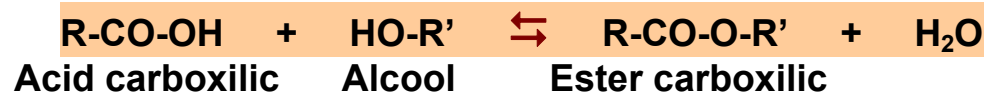


Metoda larg raspandita de protejare temporara a functiunii carbonil: (a)cetali pot fi cu usurinta hidrolizati, in cataliza acida, pentru a reface aldehida (cetona) initiala: de aceasta data, alcoolul este cel care se indeparteaza din proces pentru deplasarea echilibrului.

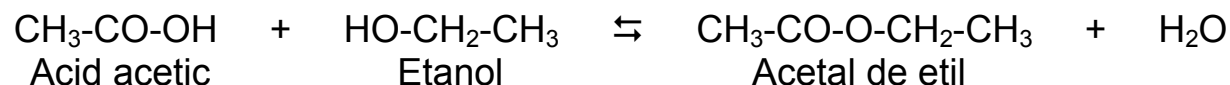
ESTERIFICAREA CU ACIZI CARBOXILICI SI DERIVATI FUNCTIONALI AI ACESTORA:

Reactie de **importanta fundamentala** dintre **alcooli** si **acizi carboxilici** prin care se obtin **esteri organici, derivati functionali ai acizilor carboxilici si ai alcoolilor**.

Reactia directa intre un **alcool** si un **acid carboxilic** are **stoichiometria**:



Exemplu:



- este un **proces reversibil**.
- la un **raport echimolar molar acid acetic : etanol**, la **temperatura ambianta**, **starea de echilibru** se atinge in **16 ani**.
- la un **raport echimolar acid acetic : etanol**, la **atingerea starii de echilibru**, **valoarea constantei de echilibru termodinamic este K = 4**, ea corespunzand **urmatoarelor valori ale concentratiilor la echilibru**:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{CH}_3] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}] [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} = \frac{[0.67] [0.67]}{[0.33] [0.33]} = 4$$

Prezinta interes major pentru chimia organica preparativa si la scara industriala:

- **atingerea rapida a starii de echilibru** prin utilizarea **catalizei acide** (uzual H_2SO_4)
- **deplasarea convenabila a echilibrului inspre dreapta** prin:
 - utilizarea **in exces a componentei mai ieftine**, **acidul sau alcoolul** (limitata economic).
 - **distilarea** din amestecul de reactie a **componentei mai volatile pe masura ce aceasta se formeaza**.

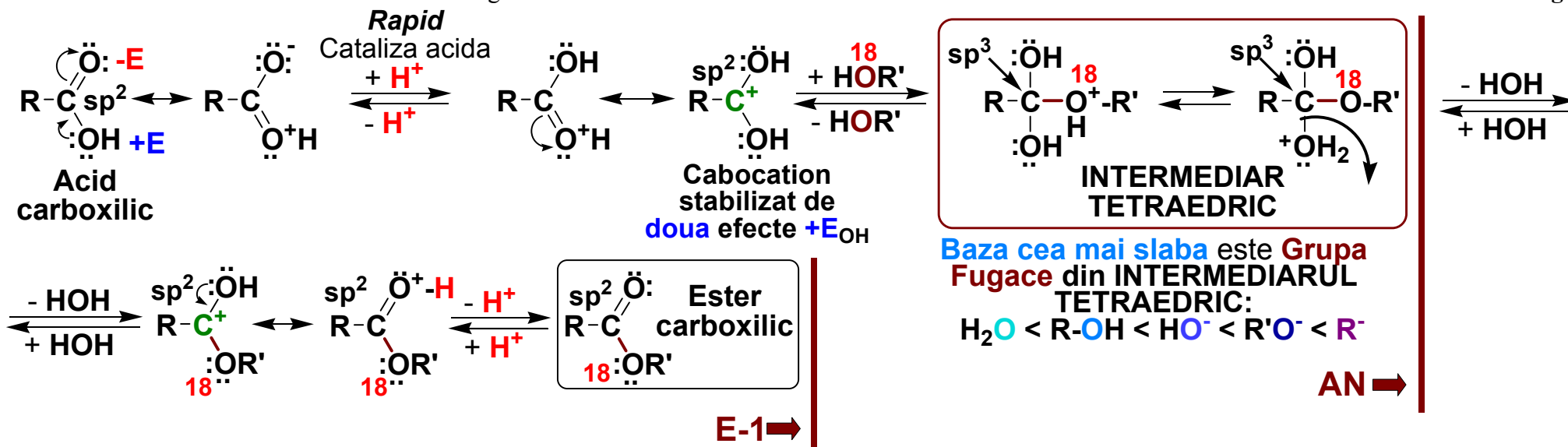
Mecanism:

In marea majoritate, sunt **reactii in doua etape**:

I: aditia nucleofila a alcoolului la **dubla legatura carbonilica >C=O** din gruparea carboxil, in **cataliza acida**.

II: eliminarea, in **cataliza acida**, a **bazei celei mai slabe** din intermediarul de aditie neizolabil de la pct. I

In ansamblu, este vorba despre o **Substitutie Nucleofila (S.N.) la atomul de carbon hibrid sp^2** .



Nota 1: protonarea acidului carboxilic are loc rapid la atomul de oxigen *cel mai bazic*, cel carbonilic $>C=O \rightarrow >C=O^+-H$, in sensul manifestarii conjugarii $p \rightarrow \pi$ urmare a exercitarii efectelor +E_{OH} (donor) \rightarrow -E_{C=O} (acceptor).

Nota 2: Gruparea OH devine **Grupare Fugace** din intermediarul tetraedric **numai in cataliza acida** sub forma H₂O.

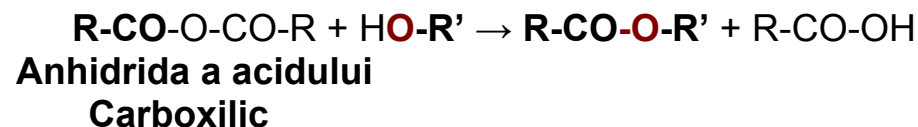
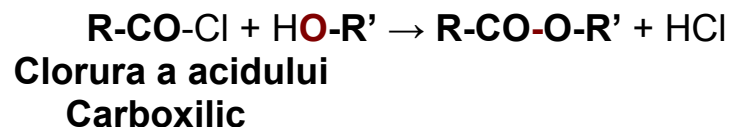
Nota 3: prin marcaj izotopic (O¹⁸) se demonstreaza ca in aceste cazuri legatura C-O din alcool nu se scindeaza niciodata.

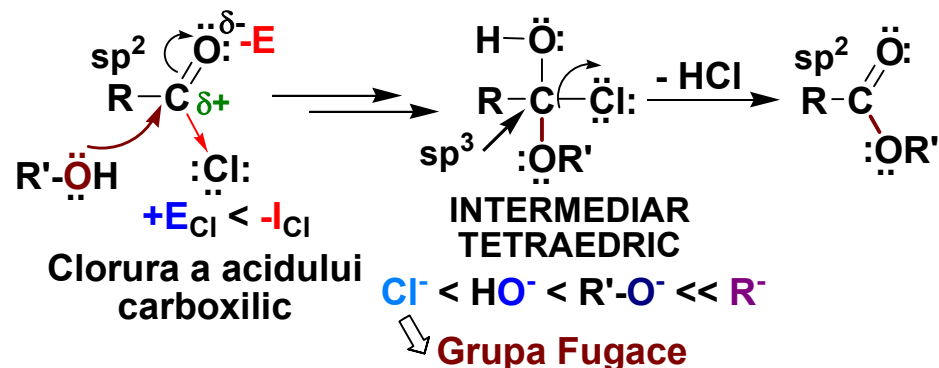
Nota 3: bazicitatile apei si alcoolilor inferiori fiind relativ apropiate, procesul este reversibil, necesitand indepartarea **apei** (concurrentul nucleofil pentru R-OH).

Nota 4: in procesul invers („acidoliza”) se lucreaza, totdeauna, cu exces mare de apa.

Nota 5: mecanismul se refera mai ales la **acizii carboxilici si alcoolii inferiori, neimpedimentati steric**.

Daca se inlocuieste acidul carboxilic cu un derivat functional al sau (o clorura acida R-CO-Cl, sau o anhidrida R-CO-O-CO-OR) procesul de esterificare (**aditie nucleofila + eliminare**) devine **irreversibil** deoarece **bazele eliminate din intermediarul tetraedric sunt mult mai slabe decat ionul de alcoxid**.





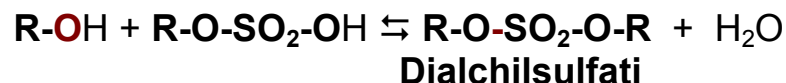
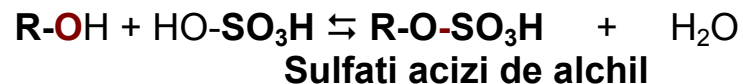
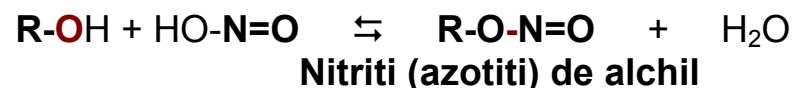
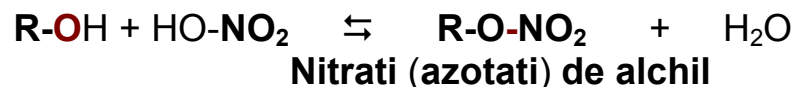
Nota 1: spre deosebire de acidul carboxilic, in clorura sa acida atomul de carbon carbonilic $>C=O$ este mai pozitivat deoarece gruparea hidroxică ($+E_{OH} \gg -I_{OH}$) este inlocuita cu un atom de clor ($+E_{Cl} < -I_{Cl}$): **atacul nucleofil al alcoolului este astfel facilitat.**

Nota 2: din reactie rezulta cantitati echimolare de acid clorhidric, suficient de tare pentru a protona partial alcoolul care isi diminueaza astfel nucleofilitatea; este necesara prezenta unei baze autentice si nenucleofile care sa neutralizeze aceasta aciditate (Na_2CO_3 , K_2CO_3 etc.).

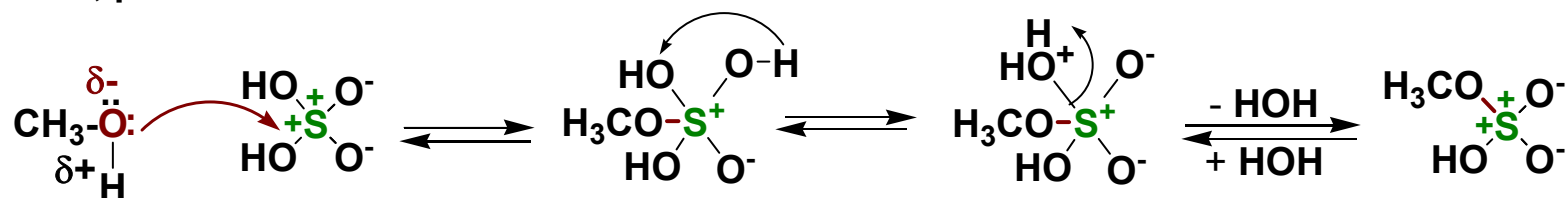
II.2.1.4.2.3. Reactivitatea fata de oxoacizi anorganici si cloruri ale acestora

ESTERIFICAREA CU OXOACIZI ANORGANICI. NUCLEOFILITATEA FATA DE AZOT SI SULF

Alcoolii primari cu catena hidrocarbonata saturata reactioneaza cu oxoacizii anorganici prin **Aditie Nucleofila** urmata de eliminare, ca si in cazul acizilor carboxilici, formand esteri ai acizilor anorganici, de exemplu:



Sunt **procese reversibile**, necesitand, pentru **deplasarea echilibrului catre dreapta**, indepartarea apei din sistem, la cald, sau, mai convenabil, prin utilizarea de alcool in exces.

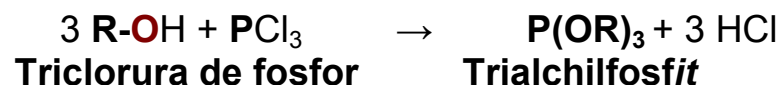
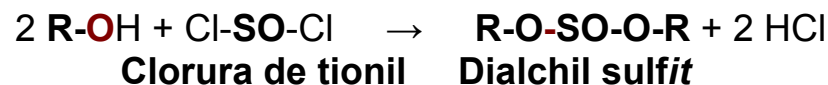


i) in aceste sinteze sunt de interes **alcooli primari inferiori** ($C_1 - C_5$) care **nu dau reactii de eliminare E-1**.

ii) acesti **esteri anorganici** sunt **surse de carbocationi R^+** pe care ii transfera in procese SN_2 deoarece fragmentele anionice **SO_4^{2-} , HSO_4^- , NO_3^-** (**baze foarte slabe**) **sunt excelente Grupe Fugace** din esterii mentionati.

ESTERIFICAREA CU HALOGENURLE OXOACIZILOR ANORGANICI. NUCLEOFILICITATEA FATA DE SULF SI FOFOR

Alcooli primari saturati reactioneaza, in **mediu anhidru**, cu **cloruri ale oxoacizilor anorganici polibazici ai fosforului sau sulfurului**, in procese de **Aditie Nucleofila** urmate de **eliminari**, cu formarea de **esteri ai acestor acizi**, *via* **halogenuri ale acestor ester**, de exemplu:



Nota 1: **mediul anhidru** este necesar pentru a **conserva halogenurile oxoacizilor anorganici, instabile in prezenta apei**.

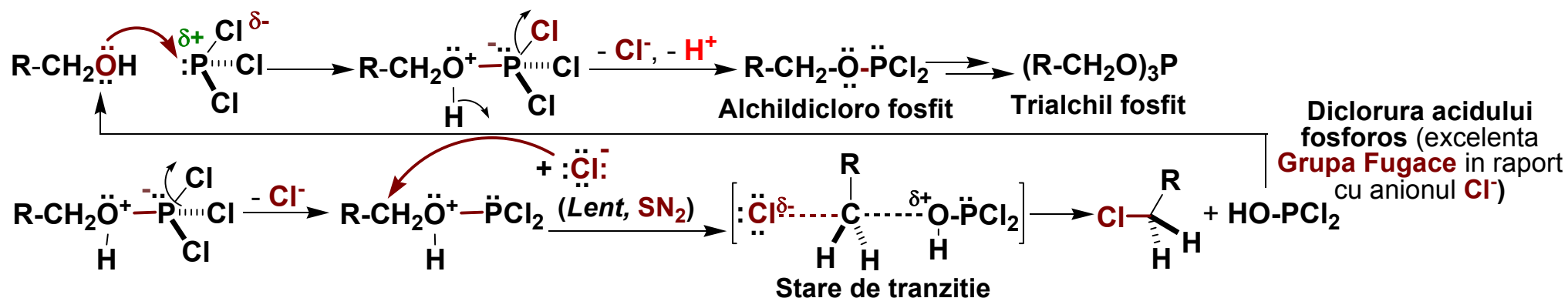
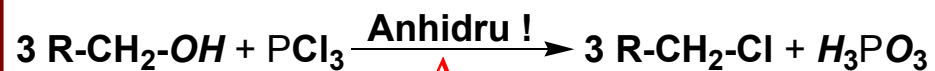
Nota 2: reactiile sunt **de interes** pentru **alcooli primari saturati $C_1 - C_5$** .

Nota 3: sunt, fara exceptie, **processe ireversibile** deoarece **Grupa Fugace** (de ex. anionul Cl^-) este o **baza mult mai slaba** decat **nucleofilul, R-OH**.

Nota 4: acesti ester anorganici ai fosforului sau sulfurului sunt surse de carbocationi **R^+** pe care ii transfera in procese SN_2 .

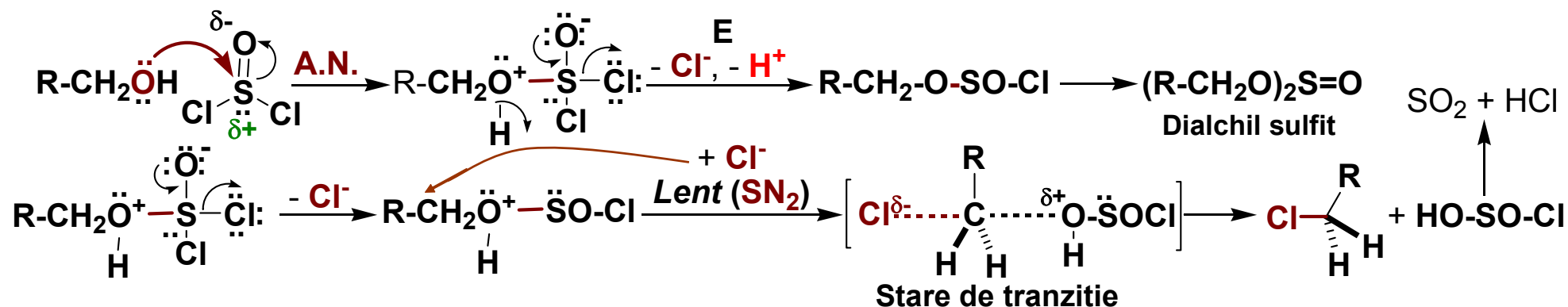
La cald, in mediu anhidru, halogenurile oxoacizilor anorganici pot deveni **agenti de halogenare nucleofila** prin **Mecanism SN_2**

EXEMPLU: Halogenare nucleofila cu tricolorura de fosfor PCl_3 (Curs 9, II.1.3.3.)

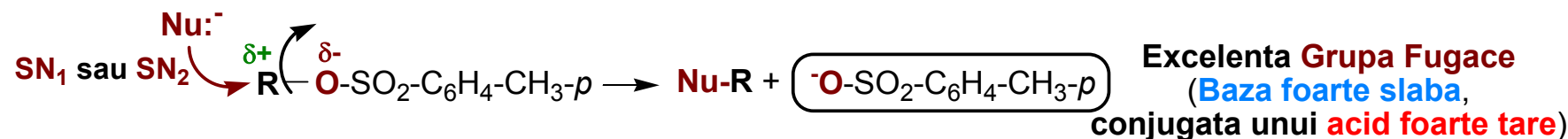
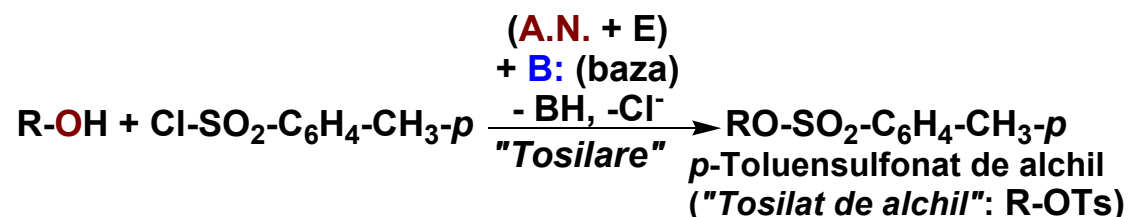
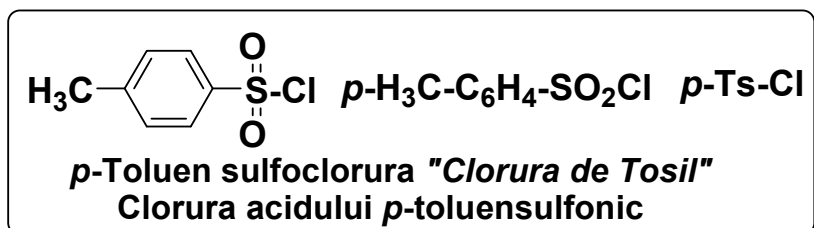


- i) in locul PCl_3 poate fi utilizate PBr_3 sau PI_3 , rezultand bromurile respectiv iodurile corespunzatoare; **la limita**, pot fi inlocuiti toti cei trei atomi de halogen.
- ii) in locul trihalogenurilor de fosfor PX_3 , se pot folosi, cu rezultate mai bune, pentahalogenurile PX_5 sau oxitrihalogenurile corespunzatoare, POX_3 .

EXEMPLU: Halogenare nucleofila cu clorura de tionil SOCl_2 (Curs 9, II.1.3.3.)



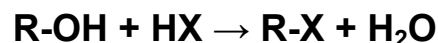
Metoda rapida si predilecta de clorurare a alcoolilor primari.

EXEMPLU:**Reactie inrudita: *tosilarea***

- i) este o metoda predilecta de a activa scindarea heterolitica a legaturii C-O din alcooli deoarece gruparea -OH din R-OH nu este Grupa Fugace decat din ioni de oxoniu R-O⁺H₂ (forma protonata a alcoolului).
- ii) in urma „tosilarii” (reactie cu randamnete foarte mari si nepretentioasa) rezulta esterii acidului *p*-toluensulfonic din care Gruparea Fugace este foarte usor de substituit, fara procese secundare (e.g. eliminari).

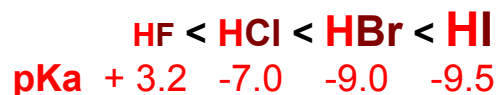
II.2.1.4.3. Reactivitatea fata de hidracizi

Prin tratare cu hidracizi (HX), compusii halogenati se transforma in compusi halogenati (Curs 9, II.1.3.3. pct. 1).



Metoda de sinteza fiind foarte simpla, factorii care o favorizeaza sunt foarte importanti:

- i) cu cat hidracidul este un acid mai tare, procesul este accelerat:



accelerarea formarii cationului R-O⁺H₂
 cresterea nucleofilicitatii anionului X⁻

- ii) cu cat alcoolul furnizeaza un carbocation mai stabil(izat), procesul este accelerat in directia mecanismului SN₁:



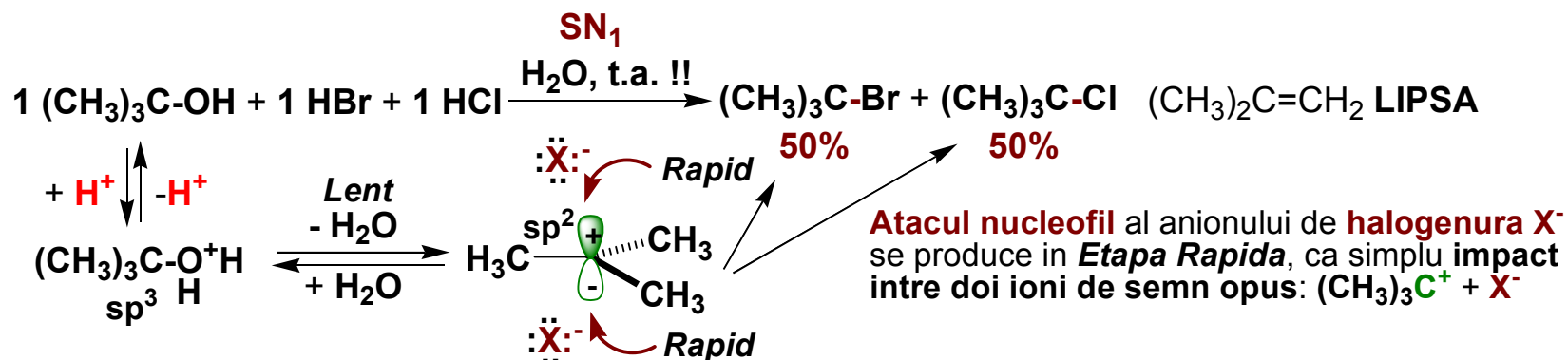
cresterea vitezei de halogenare prin mecanism SN₁

Principala reactie secundara:

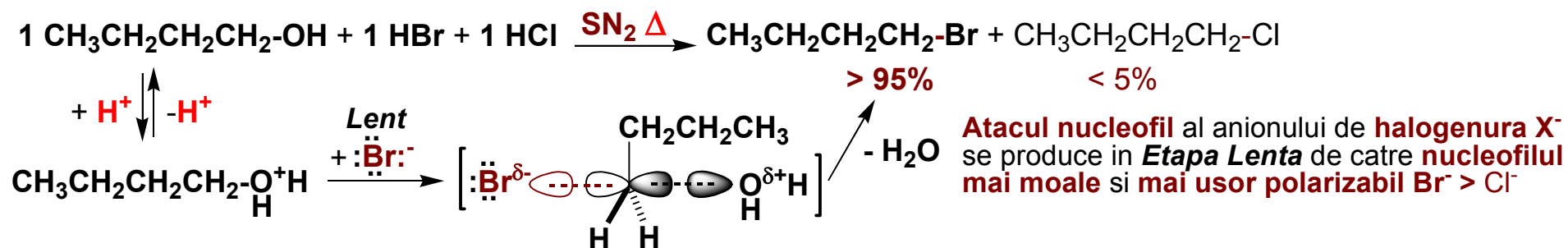
- i) izomerizarea carbocationilor secundar \rightarrow terțiar
- ii) deshidratarea in conditiile mecanismului SN_1 , mai ales la cald.

EXEMPLE:

Halogenarea cantitativa a a unui alcool terțiar (terțbutanolul) prin **Mecanism SN_1** , fara produși secundari de eliminare.



Halogenarea cantitativa a a unui alcool primar (*n*-butanolul) prin **Mecanism SN_2** cu discriminare intre nucleofilitatea anionilor de halogenura.

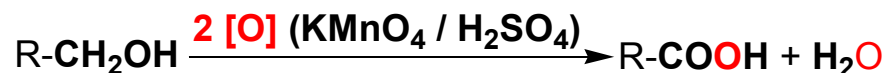


II.2.1.4.4. Reactivitatea ca agenti reductori: oxidarea alcoolilor

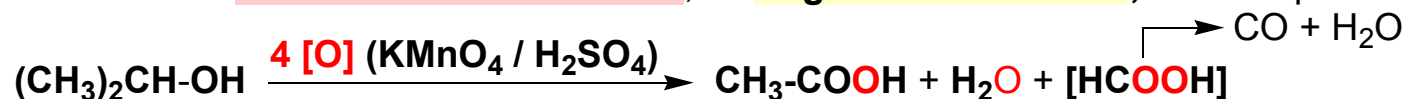
Alcoolii manifesta proprietati reductoare fata de oxidantii tipici dupa cum urmeaza:

A) **Cu KMnO_4 / H_2SO_4** :

- alcoolii primari sunt oxidati la acizi carboxilici:

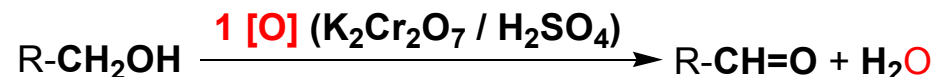


- alcoolii secundari sunt oxidati la acizi carboxilici, cu fragmentarea catenei, de exemplu:

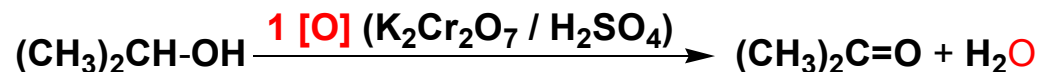


B) Cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$:

- alcoolii primari sunt oxidati la aldehide dar procesul, in general, nu este chemioselectiv (posibilitate de oxidare mai departe a aldehidei la acidul carboxilic corespunzator):



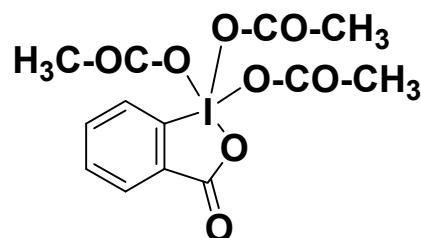
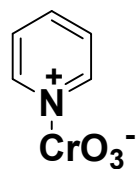
- alcoolii secundari sunt oxidati la cetone prin reactii, in general, unitare:



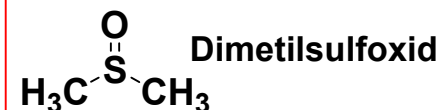
C) Variante actuale de reactivi de oxidare care limiteaza supraoxidarea aldehidelor la acizi carboxilici, pornind din alcoolii primari, de exemplu:

Reactivul Jones
 $\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$

Reactivul Collins

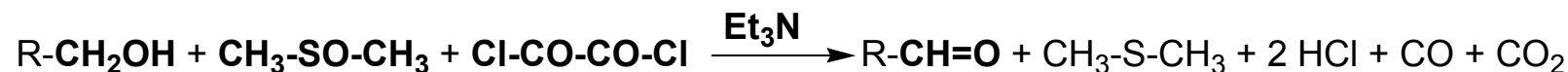
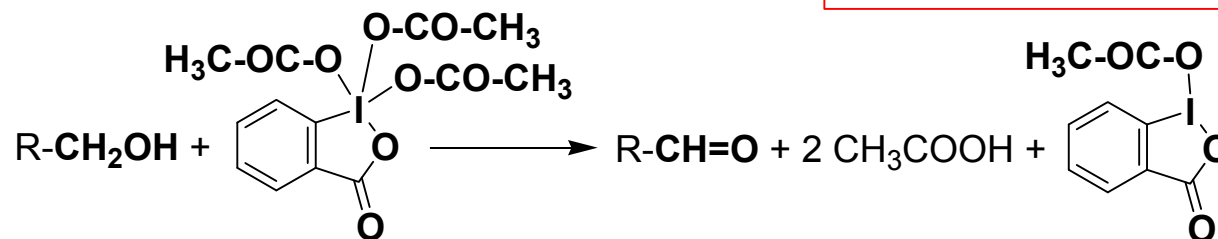


Reactivul Dess-Martin



$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ Trietilamina

Reactivul Swern

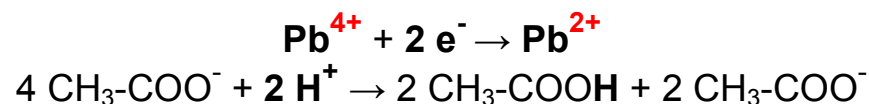


D) REACTIVITATEA SPECIFICA DIOLILOR VICINALI IN REACTII DE OXIDARE CONTROLATA

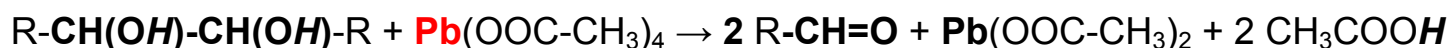
Reactivitatea ca **reducatori** a **diolilor vicinali** este **specifica** si de interes deoarece permite **obtinerea de compusi carbonilici** fara supraoxidare la **acizi carboxilici** sau degradari ale **catenei hidrocarbonate**.

Metoda Criege

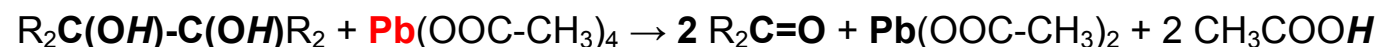
Reactivul de oxidare este **Tetraacetatul de Plumb $Pb(O-CO-CH_3)_4$** :



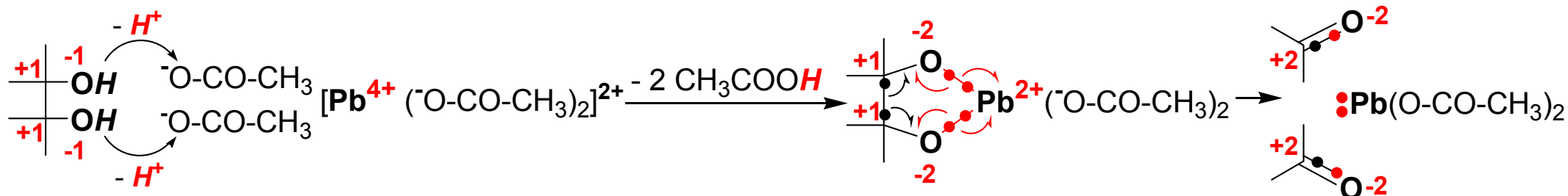
Prin aceasta metoda **diolii vicinali, disecundari** sau **ditertiari** sunt transformati in **aldehide**, respectiv **cetone**:



Diol vicinal disecundar

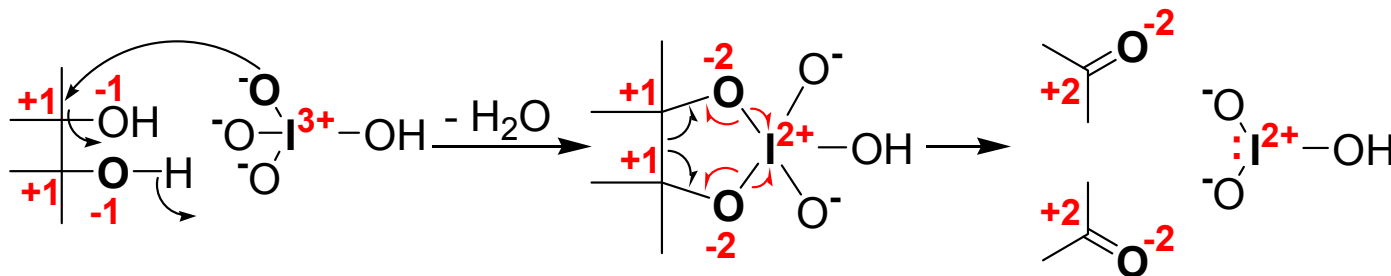


Diol vicinal ditertiar



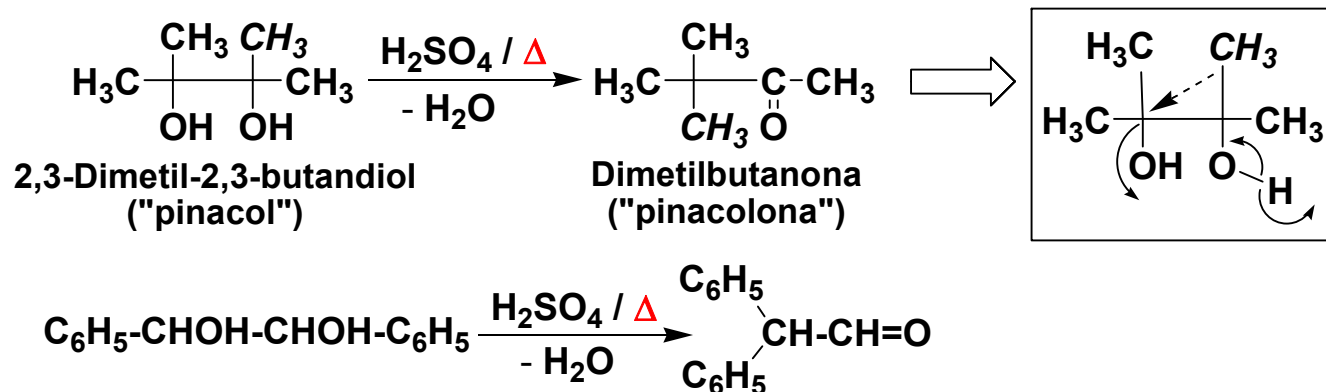
Metoda Malaprade

Reactivul de oxidare este **acidul periodic HIO_4** . Metoda este de **interes analitic** deoarece permite **identificarea pozitiei vicinale a grupelor hidroxil** din **polioli** tinand cont de **structura compusilor carbonilici obtinuti**.

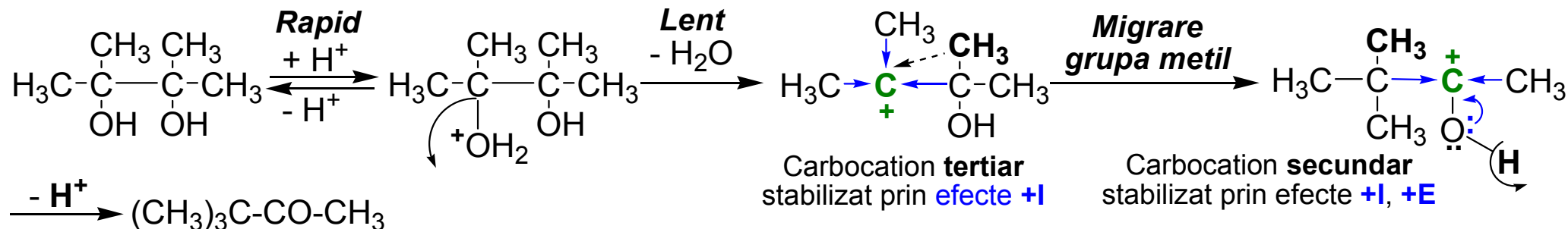


II.2.1.4.5. Transpozitia pinacolica

Izomerizare specifica diolilor vicinali ditertiari si diolilor vicinali disecundari aromatici prin care acestia, in **mediu acid**, la cald, se transforma in **cetone sau aldehide**, de exemplu:



Mecanism:



Odata cu generarea **carbocationului terțiar stabil(izat)**, ca si **comportare tipica a alcoolilor terțiar** in asemenea **conditii**, **forța motrice** a reacției constă in **formarea unei legături duble >C=O**, puternica, ceea ce **forțează migrarea grupei metil**.

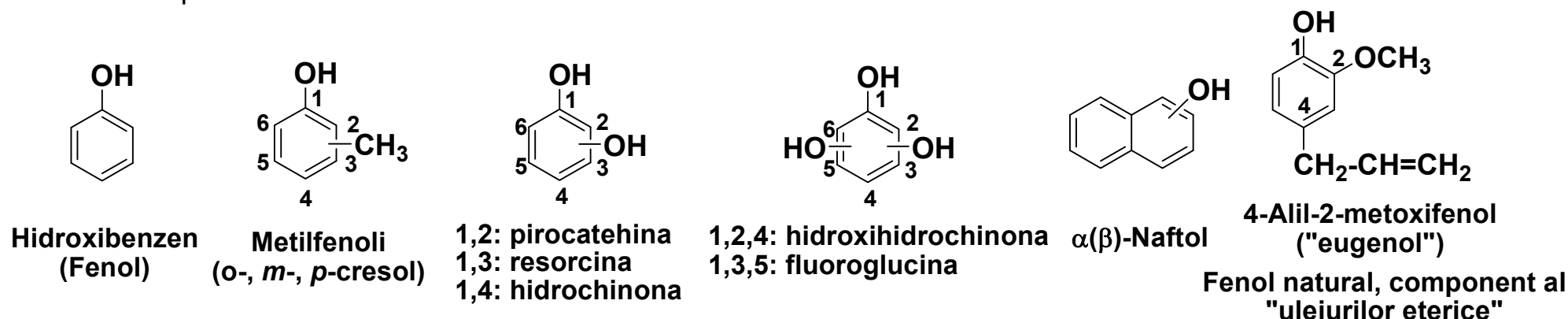
II.2.2. Fenoli

II.2.2.1. Definitie si nomenclatura

Sunt compusi hidroxilici in care gruparea hidroxil (-OH) este direct legata de un atom de carbon hibrid sp^2 dintr-un ciclu aromatic.

Hidroxibenzenul (C_6H_5-OH , fenolul, „acidul fenic”) este reprezentantul tipic al clasei.

I.U.P.A.C. accepta denumirea de „fenol(i)”; metilfenolii se denumesc ca si „cresoli” iar trifenolii au denumiri specifice, triviale de exemplu:

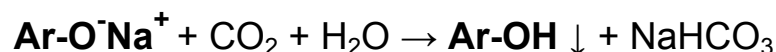
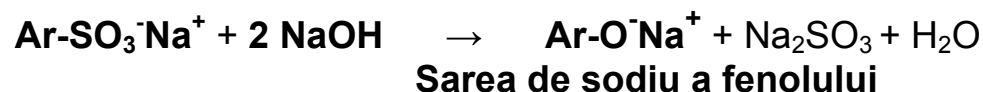


II.2.2.2. Metode de obtinere a fenolilor

II.2.2.2.1. Hidroxilarea alcalina

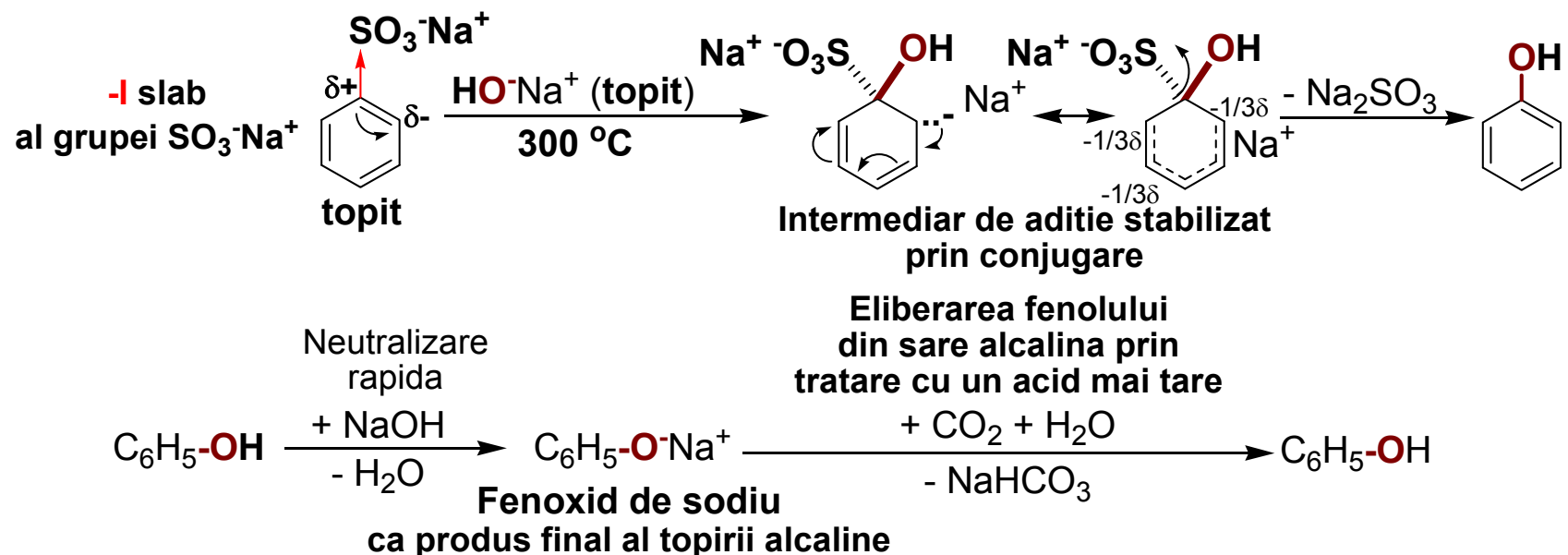
II.2.2.2.1.1. Hidroxilarea alcalina a acizilor sulfonici aromatici (Curs 8, I.2.3.2.3.)

Metoda de obtinere si proces industrial care decurge prin **Mecanism SN_2-Ar** (Curs 9, II.1.5.1.6.2.) aplicat asupra sarurilor alcaline (in unele cazuri si alcalino-pamantoase) ale acizilor sulfonici aromatici, dupa schema generala:



Metoda este cunoscuta si sub denumirea de „**topire alcalina**” deoarece are loc, practic, intre **reactanti topiti** (sau medii de reactie foarte concentrate), in **conditii drastice** (in jur de **300 °C**).

Mecanism:



Nota 1: dupa un **mecanism identic** decurge **topirea alcalina** in cazul **acizilor naftalensulfonici** ca saruri de sodiu.

Nota 2: prin **marcaj izotopic**, utilizand Na^{18}OH , izotopul ^{18}O este, in final, regasit **numai in fenol** si in **apa** formata in reactie: asadar **oxigenul fenolic** provine **numai din NaOH**, si nu din grupa sulfonica.

Nota 3: prin **marcaj izotopic**, utilizand **benzensulfonat de sodiu ca $^{14}\text{C-SO}_3^-\text{Na}^+$** , in **fenolul obtinut** apare **legatura $^{14}\text{C-OH}$** , asadar **mecanismul arinic E-1-cb** (Curs 9, II.1.5.1.6.1.) **este exclus**.

Nota 4: in **pofida conditiilor dure**, **randamnetele** acestor reactii sunt, in general, **mari** (peste 80%).

Nota 5: este posibilia si utilizarea **altor baze, KOH, Ca(OH)_2** mai ales in cazul **acizilor aromatici disulfonici**.

II.2.2.2.1.2. Hidroxilarea alcalina a halogenoderivatilor aromatici

Metoda de obtinere si **proces industrial** care decurge prin fie prin **Mecanism Arinic (E-1-cb, Curs 9, II.1.5.1.6.1.)** fie prin **$\text{SN}_2\text{-Ar}$** (Curs 9, II.1.5.1.6.2.) aplicat, de obicei, asupra **cloroderivatilor din seria benzenica**.

In functie de **absenta** sau **prezenta** pe inelul aromatic a **substituentilor labilizanti** pentru **legatura $\text{C}^{\text{sp}2}\text{-Cl}$** (efecte **electronoatragatoare -E**), **conditiile de reactie difera substantial**, de la **foarte drastic** pana la **foarte accesibil**:

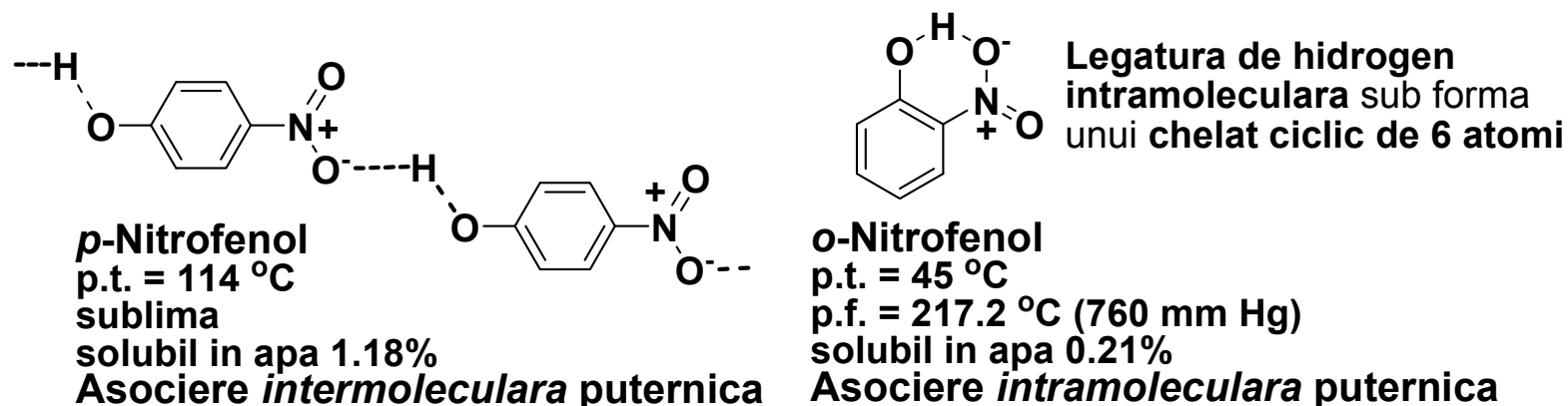
II.2.2.3. Proprietati fizice si structurale

A) PROPRIETATI FIZICE GENERALE:

Fenolii sunt **substante solide, cristaline**, cu **puncte de topire relativ scazute**.

Sunt **solubili in solventi organici**, **putin solubili in apa**, din cauza **inelului aromatic**.

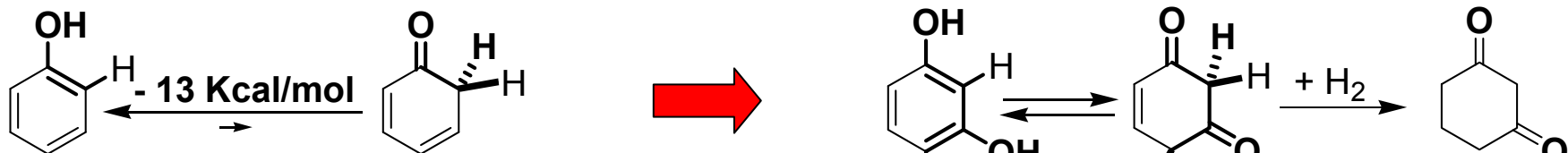
Solubilitate in apa si puncte de fierbere ridicate prezinta fenolii care formeaza legaturi de hidrogen intermoleculare, fata de cei care prezinta **legaturi de hidrogen intramoleculare („chelatare interna”)**, de exemplu:



Proprietati spectrale: vezi Curs 4 – 6.

B) CARACTERUL AROMATIC si ENOLIZAREA. TAUTOMERIA PROTOTROPICA IN CAZUL FENOLILOR.

Spre **deosebire de enolii alifatici** (Curs 8, I.1.5.2.2.2.) dintre cele **doua forme tatomere posibile ale fenolului**, cea aromatica (tautomer „enolic”) domina net.

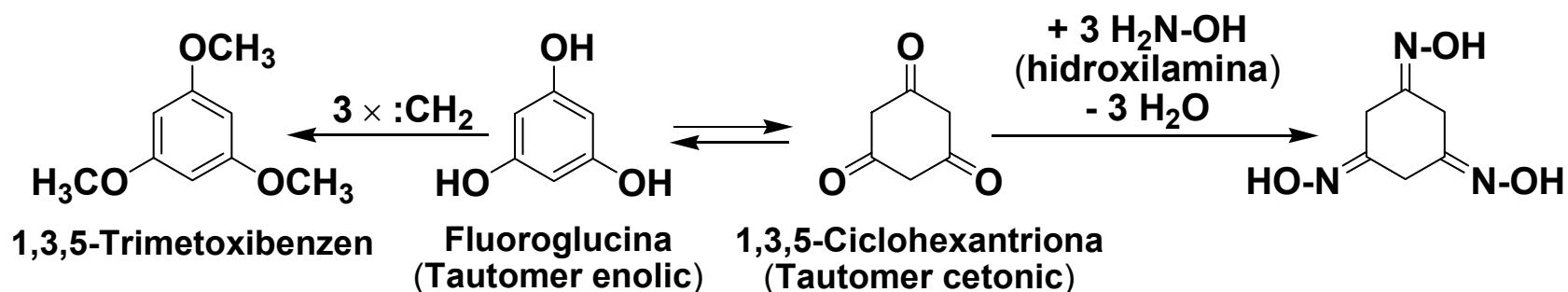


Tautomer	Enolic	Cetonic
ΔH_f	- 343	- 361 (Kcal/mol)*
$E_{conj.}$	- 36	- 5 (Kcal/mol)
TOTAL	- 379	- 366 (Kcal/mol)

* (din Energii de legatura)

Resorcina (Tautomer enolic) **Tautomer dicetonc** **1,3-Ciclohexandiona (Dicetona autentica)**

In cazul fenolilor polihidroxicilici si al naftolilor, ambii tautomeri pot fi pusi foarte clar in evidenta, o data cu cresterea numarului de grupe hidroxicilice, cazul fluoroglucinei fiind cel mai reprezentativ:



REACTIVITATE TIPICA DE FENOL

REACTIVITATE TIPICA DE COMPUS CARBONILIC

II.2.2.4. Reactivitatea fenolilor

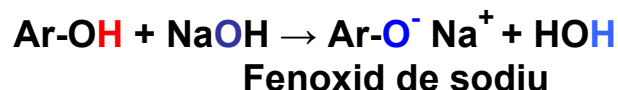
Reactivitatea fenolilor este fundamnetal definita de cele doua entitati structurale:

- Reactivitatea grupei hidroxicilice deoarece **conjugarea p → π** a acesteia (**+E_{OH}**) cu **sextetul aromatic** determina un **caracter acid al fenolilor mult mai pronuntat** in comparatie cu **alcoolii** si cu **apa**.
- Reactivitatea inelului aromatic mult mai mare in comparatie cu benzenul, datorata **efectului +E_{OH}**, manifestata fata de **electrofili putin reactivi** (cu care hidrocarburile aromatice, uzual, **nu reactioneaza**).

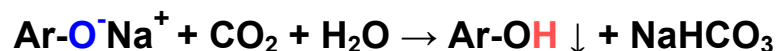
II.2.2.4.1. Reactivitatea grupei hidroxil fenolice

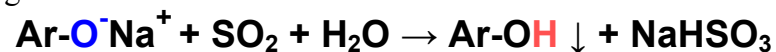
CARACTERUL ACID

Spre deosebire de alcooli, fenolii pot fi transformati in saruri si prin **tratare cu hidroxizi alcalini, in mediu apos**:

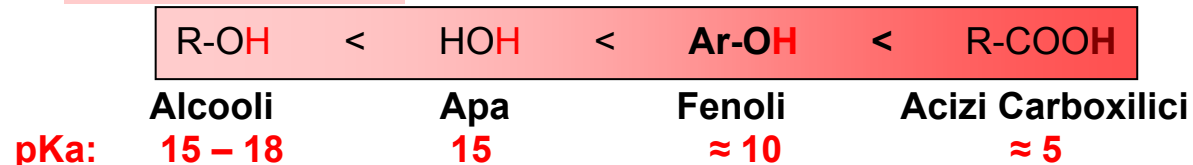


Bazele conjugate fenolilor, **fenoxizii**, sunt **mai tari** decat **bazele conjugate** acizilor anorganici slabi (e.g. HCO_3^- , HSO_3^- etc.); drept care fenolii pot fi eliberati din **fenoxizi** de catre **acizii anorganici slabi**, fenolii fiind **acizi mai slabi** decat acestia (H_2CO_3 , H_2SO_3 , etc):





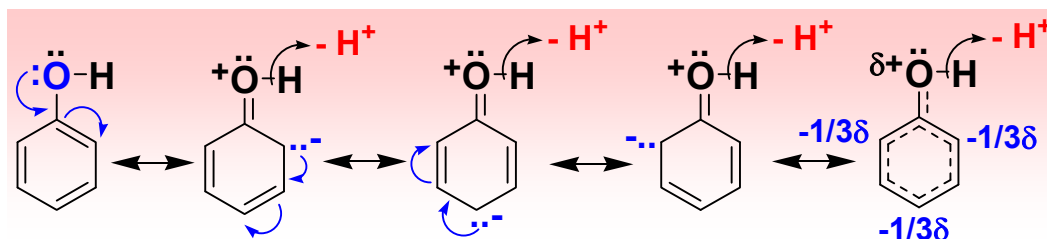
Incadrarea generala ca **aciditate a fenolilor** este:



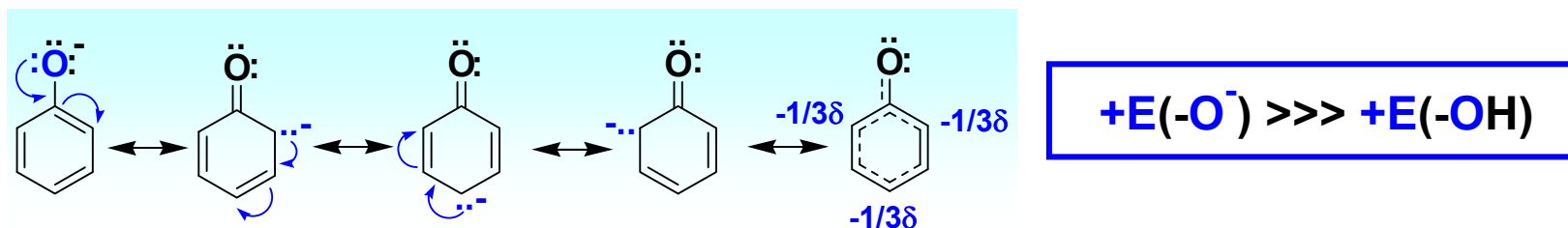
Corespunzator, incadrarea generala ca **bazicitate a ionilor de fenoxid** este:



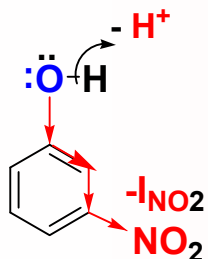
Cauza aparitiei **aciditatii crescute** in cazul fenolilor este structurala si se datoreaza **conjugarii p → π** dintre **electronii neparticipanti ai oxigenului din gruparea hidroxil (+E_{OH} puternic)** si **sextetul aromatic**: drept urmare, **legatura O-H este slabita si hidrogenul poate fi cedat mai usor sub forma de proton**.



Prin pierderea unui proton, **ionii fenoxid** rezultati sunt **stabilizati printr-un efect de conjugare p → π puternic (+E_{O-} >> +E_{OH})**, sarcina negativa a oxigenului fenolic fiind disipata la nivelul intregului ciclu aromatic adiacent:

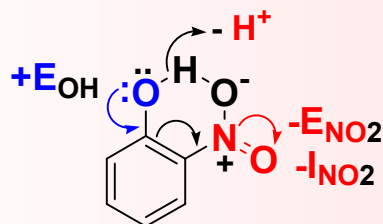


Prezenta **substituentilor cu efect -E, -I pe ciclul aromatic maresc semnificativ aciditatea fenolilor**, mai ales atunci cand ei se afla in **pozitii conjugate orto / para** cu **gruparea hidroxilica (+E_{OH})**, de exemplu:



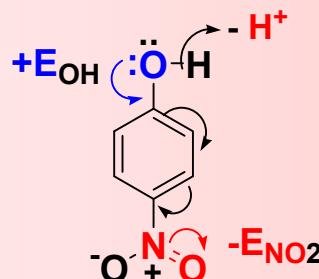
pKa = 8.39

Gruparea nitro nu este conjugata cu OH; asupra ei se manifesta doar efectul $-I_{NO_2}$ care maresc aciditatea grupei OH



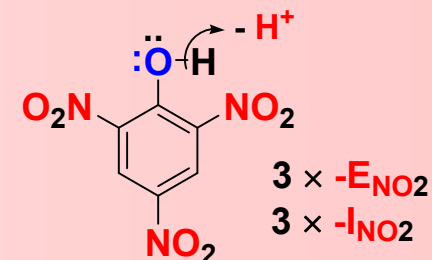
pKa = 7.22

Gruparea nitro este conjugata cu OH; asupra ei se manifesta ambele efecte $-I_{NO_2}$, $-E_{NO_2}$ care maresc aciditatea grupei OH dar coplanaritatea ceruta de conjugarea $+E_{OH} \rightarrow -E_{NO_2}$ este (partial) impiedecata steric ("efect orto")



pKa = 7.15

Gruparea nitro este conjugata cu OH, $+E_{OH} \rightarrow -E_{NO_2}$; asupra ei se manifesta mai ales efectul $-E_{NO_2}$ care maresc aciditatea grupei OH.



pKa = 0.4

Asupra gruparii OH se exercita efecte electronoatragatoare exacerbate ($-I_{NO_2}$, $-E_{NO_2}$)
Compusul sa manifesta ca un acid autentic "Acid picric"

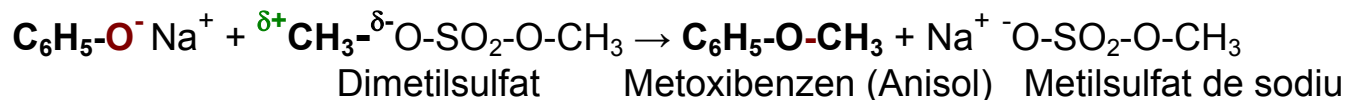
ETERIFICAREA FENOLILOR: FENOLII CA NUCLEOFILI CU OXIGEN

Eterificarea fenolilor decurge ca o reactie de **Substitutie Nucleofila** in care **nucleofilul** este **ionul fenoxid ($Ar-O^-$)**, mai rar fenolul ca atare (datorita conjugarii gruparii hidroxilice cu sextetul aromatic, densitatea electronica la oxigenul fenolic este prea mica pentru a asigura nucleofilitatea necesara acesteia).

Grupa fugace trebuie sa fie o **baza mult mai slaba** ca **ionul fenoxid**.

Partenerii de reactie sunt compusi bromurati sau iodurati cu reactivitate marita sau normala, sau dialchilsulfati.

Exemple:



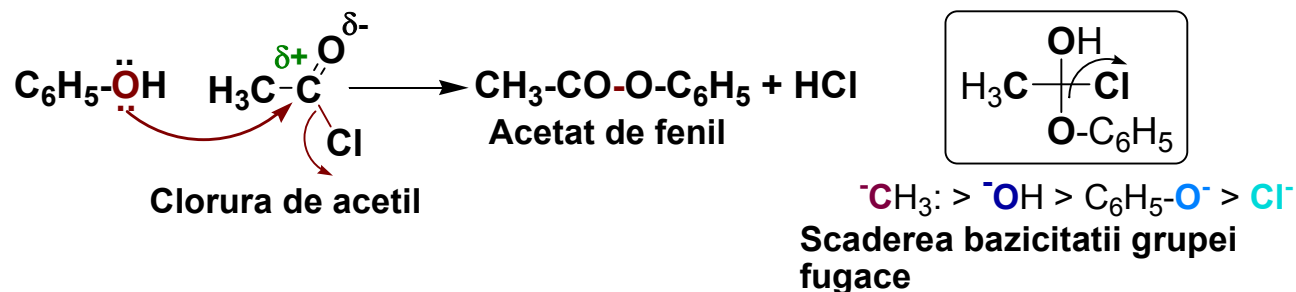
Sunt de interes **O-alchilarile fenolilor** care au loc prin **Mecanism SN_2** , in **mediu alcalin**, furnizand **eteri nesimetrice** (variante ale sintezei **Williamson**).

ESTERIFICAREA FENOLILOR: FENOLII CA NUCLEOFILI CU OXIGEN

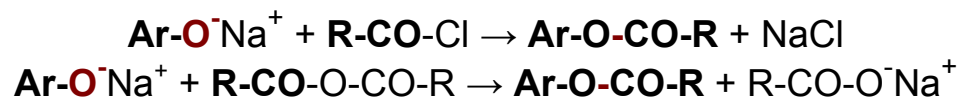
Reactia directa intre fenol(i) si acizi carboxilici nu reuseste deoarece fenolii sunt nucleofili prea putin reactivi si baze prea slabe pentru a expulza din intermediarul tetraedric o baza mai tare ca ei, H_2O (Curs 10, II.2.1.4.2.2.).

Reactia este posibila si cu randamente mari daca:

- i) se lucreaza cu fenoli dar cu derivati functionali ai acizilor carboxilici mai reactivi decat acestia (cloruri acide, anhidride etc.).



- ii) se lucreaza cu fenoxizi si cu derivati functionali ai acizilor carboxilici mai reactivi decat acestia (cloruri acide, anhidride etc.) *reactia Schotten-Baumann*:

**II.2.2.4.2. Reactivitatea inelului aromatic in reactii de Substitutie Electrofila**

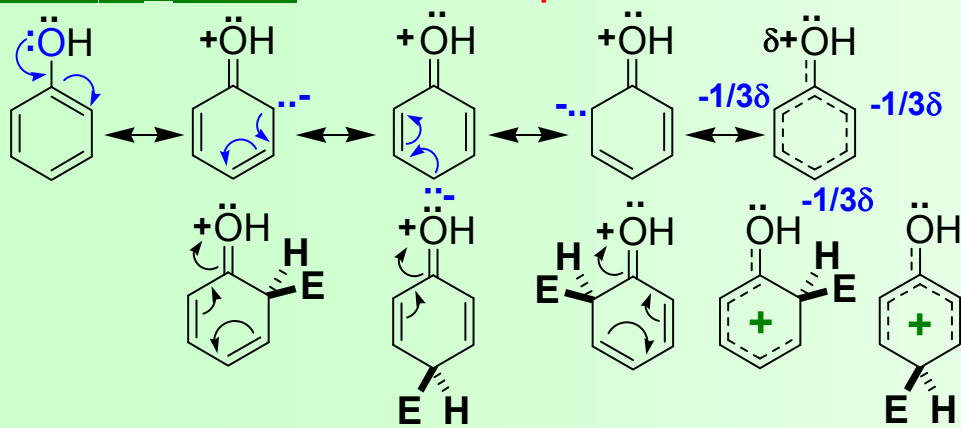
Reactivitatea ciclului aromatic din fenoli este mult mai mare decat cea din benzen si hidrocarburi aromatice deoarece grupa hidroxilica prin efectul ei +E este o grupa activanta orto / para directoare puternica (Curs 8, I.2.3.2.6.B.).

Datorita efectului puternic de activare al grupei hidroxil fenolice, problema majora in cazul reactiilor de substitutie electrofila la nucleul aromatic este aceea de a opri reactia in faza de monosubstitutie.

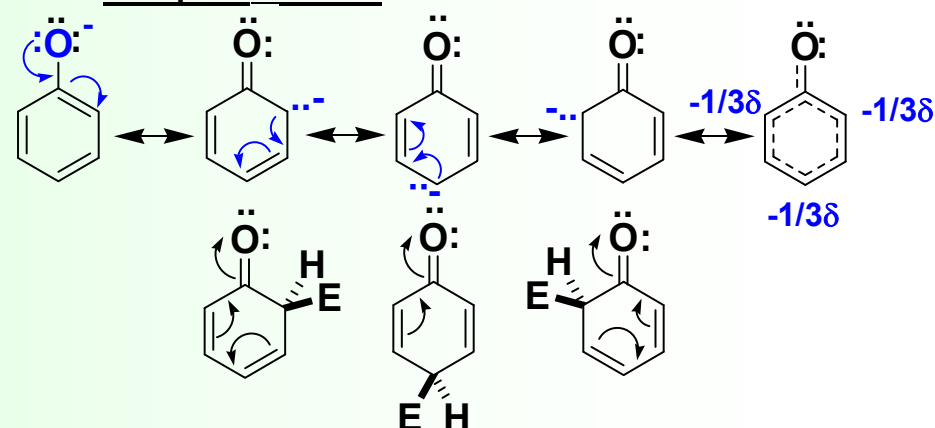
Prin deprotonarea fenolului ($Ar-OH$), atomul O^- din fenoxidul rezultat ($Ar-O^-$) actioneaza ca o grupare orto / para directoare inca mai puternica $+E_{O^-} \gg +E_{OH}$, anionii fenoxid fiind mult mai reactivi in reactiile S.E. decat fenolii ca forme neutre.

Complecsii σ rezultati din atac electrophil asupra fenolilor neutri sunt specii cationice, mult mai instabile decat complecsii σ formati prin atac electrophil asupra ionului fenoxid, care sunt specii neutre.

Complex σ cationic: tendinta de **deprotonare** si rearomatizare

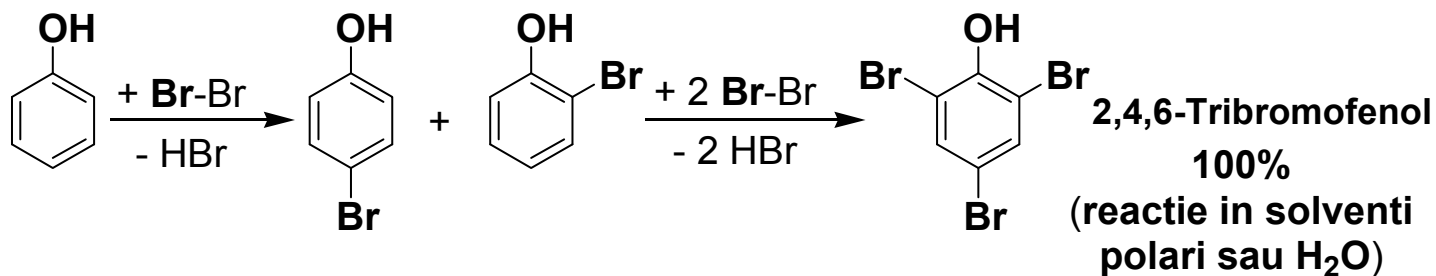


Complex σ neutru: tendinta de rearomatizare



BROMURAREA:

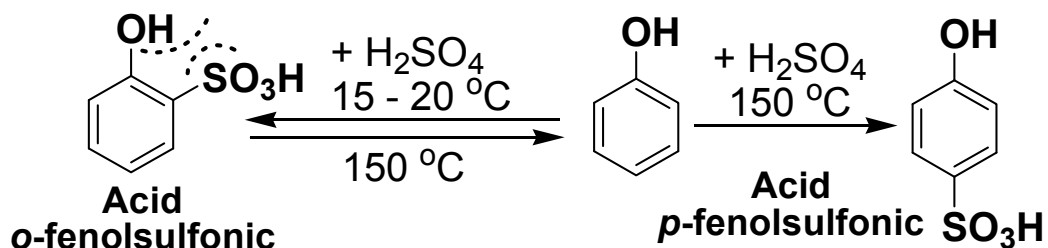
Reactie de halogenare tipica pentru fenol:



Reactia poate fi oprita in faza de monosubstitutie doar lucrând in solventi nepolari (CCl₄) sau putin polari (CHCl₃).

SULFONAREA:

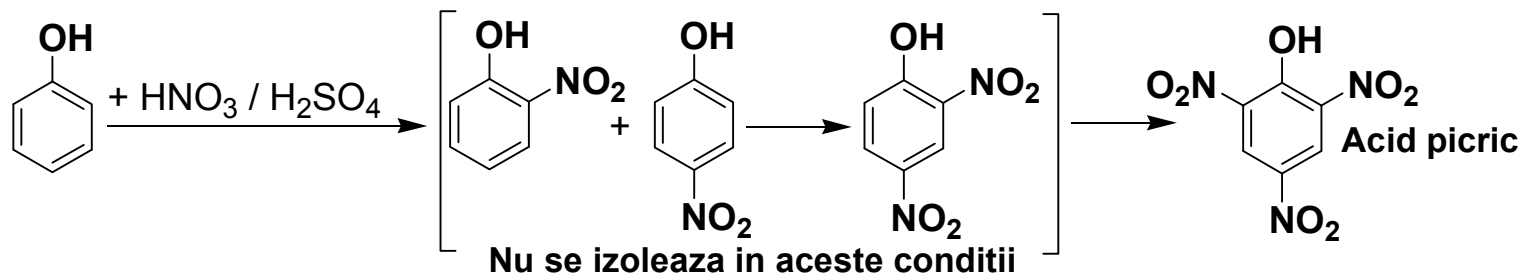
Reactia de monosulfonare poate avea loc sub control cinetic (*orto*) sau control termodinamic (*para*):



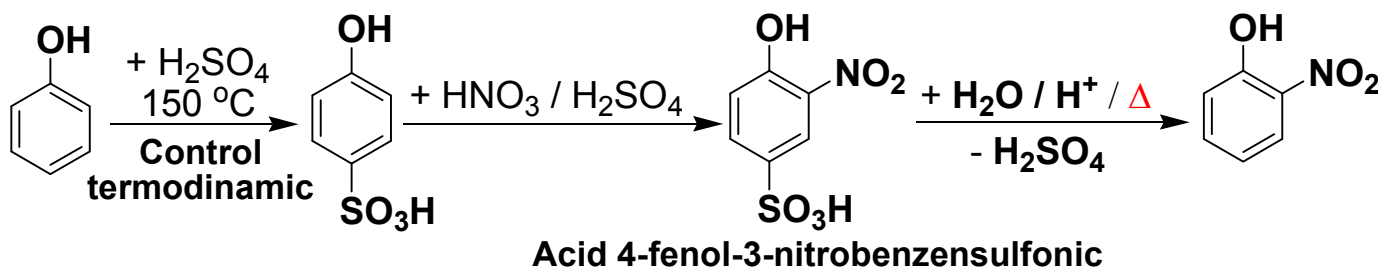
Acidul *o*-fenolsulfonic este instabil termodinamic din cauza **impedimentului steric** intre cei doi substituenti si din cauza **influenta activante** a grupei +E_{OH} in **directia desulfonarii**.

NITRAREA:

i) In **conditii dure** (HNO₃ / H₂SO₄, cerute de **acumularea progresiva a grupelor nitro dezactivante** -E_{NO₂}) fenolul poate fi nitrat, intr-o singura etapa, pana la **2,4,6-trinitrofenol** („acid picric”).



ii) reversibilitatea sulfonarii poate fi exploatata in directia obtinerii *orto*-nitrofenolului ca si regioizomer unic (Curs 8, I.2.3.2.3.).



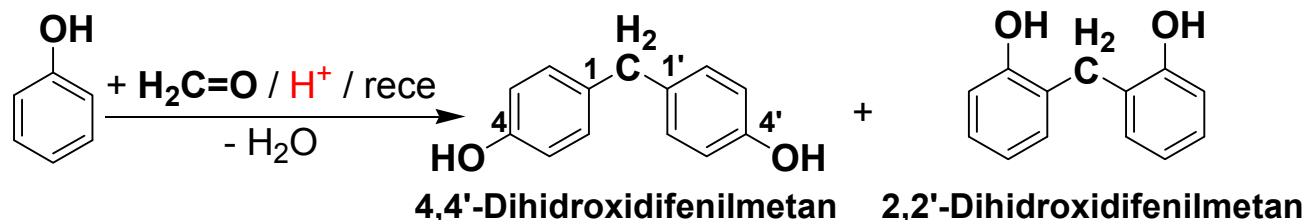
II.2.2.4.3. Reactii de **Substitutie Electrofila** specifice fenolilor

Este vorba despre **Reactii de Substitutie Electrofila** in care se manifesta, in mod distinct, efectul activant remarcabil $+E_{OH}$ al **grupei hidroxil fenolice *orto* / *para* directoare** asupra ciclului aromatic.

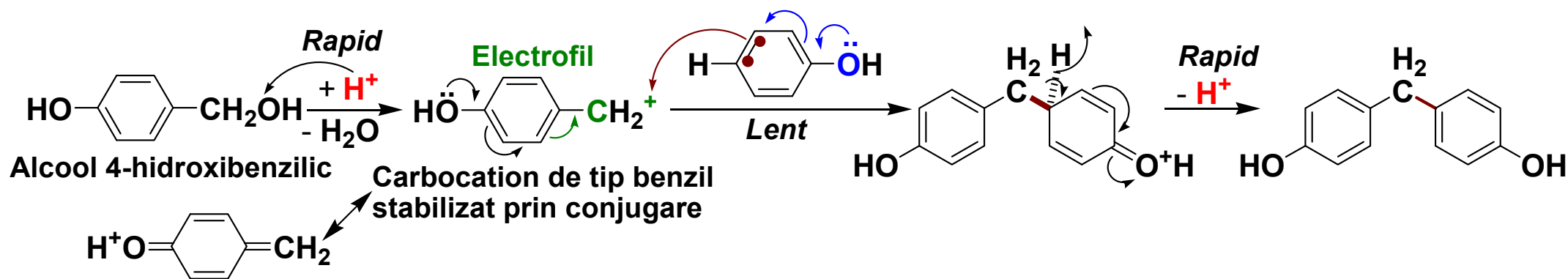
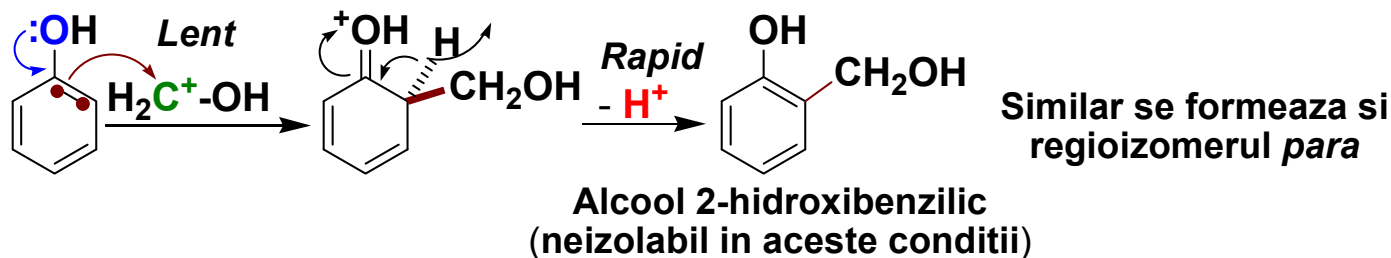
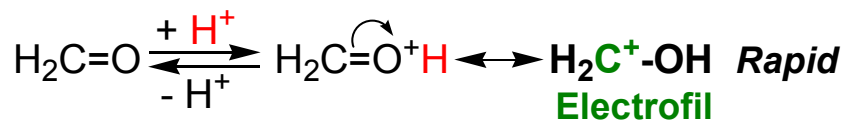
HIDROXIMETILAREA:

Se poate desfasura atat **in mediu acid** cat si **in mediu bazic**, la tratarea fenolilor cu formaldehida. In ambele variante **se formeaza alcooli aromatici**, prin realizarea de **noi legaturi carbon-carbon**.

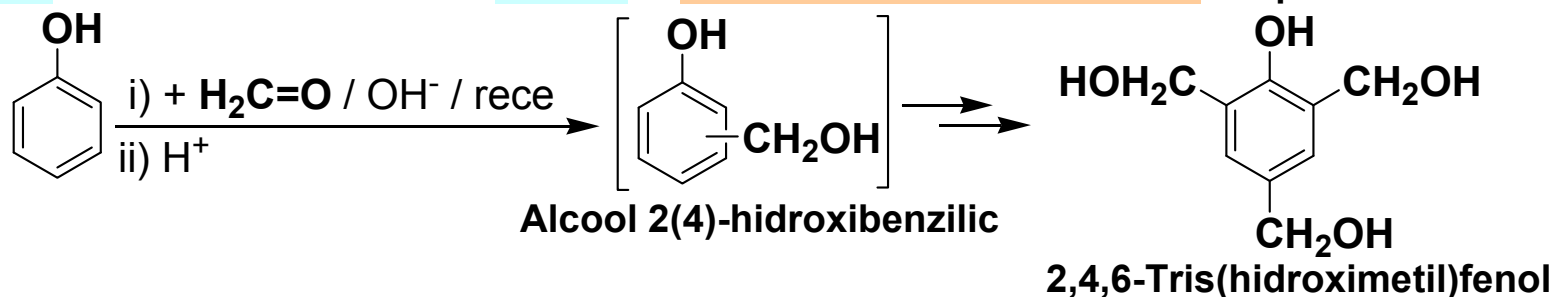
In mediu acid:



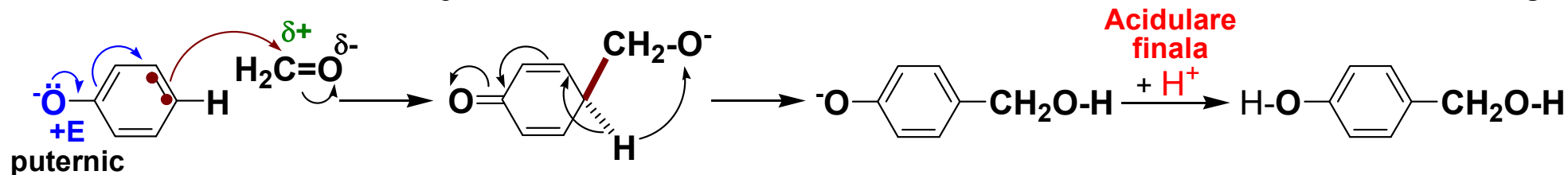
Mecanismul consta din **activarea formaldehidei prin protonare** (devine un **puternic electrofil**) urmata de **doua substitutii electrofile** foarte **regioselective**, in pozitiile 4-,4'- (*p*-, *p*'-) si 2-,2'- (*o*-, *o*'-).



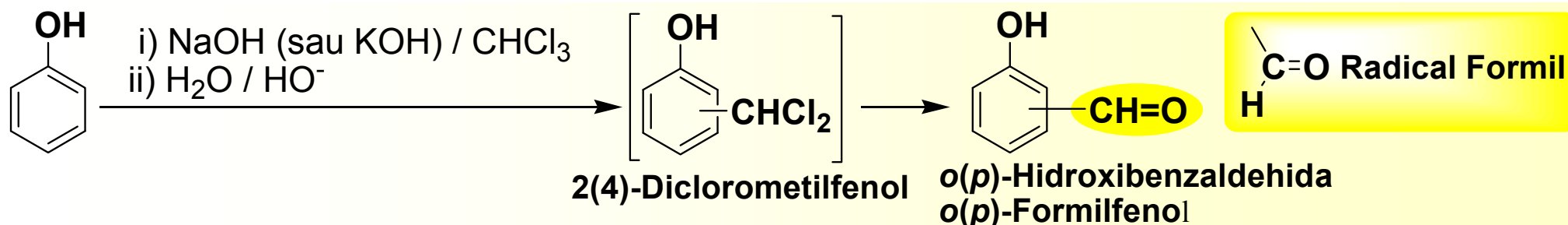
In mediu bazic: activarea fenolului ca si fenoxid si atac ca si nucleofil cu carbon asupra formaledehidei



Mecanismul consta in activarea, de aceasta data, a fenolului ca si fenoxid, in mediu alcalin (NaOH); reactia poate fi oprita in oricare stadiu al gradului de substitutie, de exemplu:

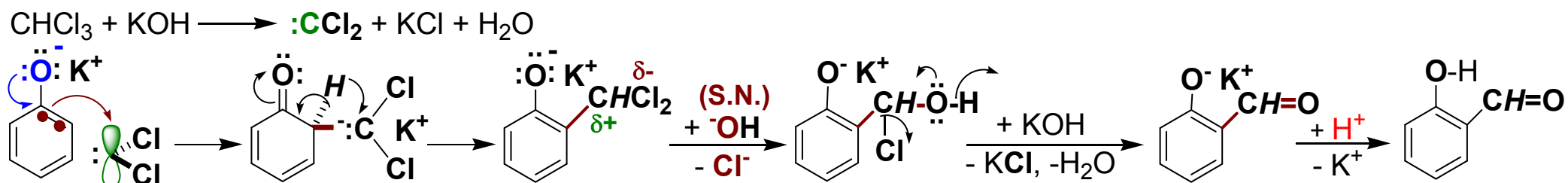
**REACTIA REIMER-TIEMANN:**

Metoda importanta de sinteza a hidroxibenzaldehidelor prin formilarea fenolilor.

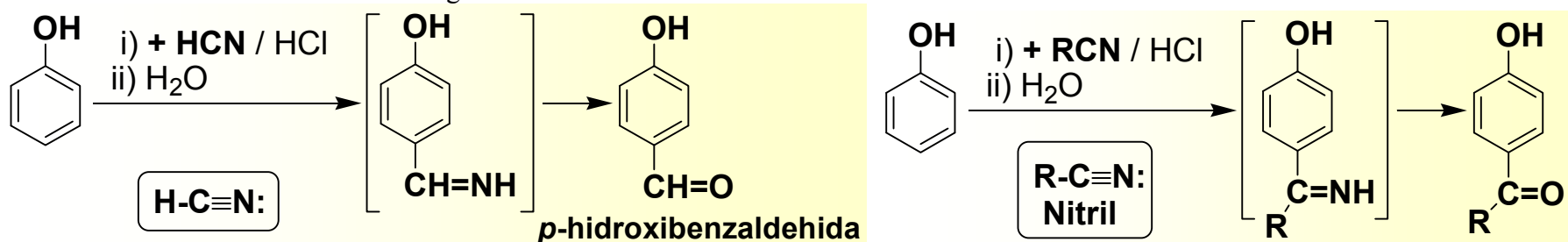


Mecanismul consta din **Substitutia Electrofila** in pozitiile aromatice *orto / para puternic activate in structura de ion fenoxid*.

Agentul electrofil este **diclorocarbema singlet**, generata *in situ* (Curs 9, II.1.3.1., pct. 2); intermediarii diclorometilfenolici sunt in final hidrolizati la hidroxibenzaldehidele corespunzatoare fara izolare.

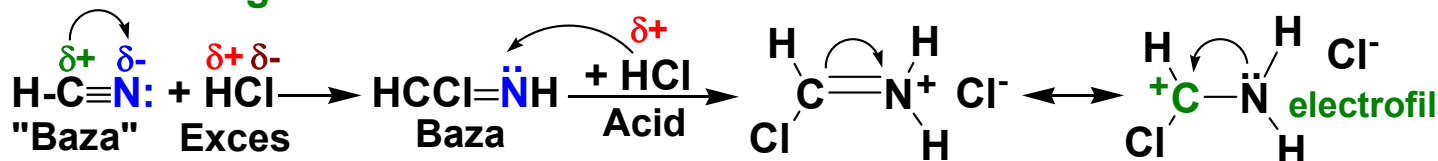
**REACTIA GATTERMANN - KOCH:**

Metoda importanta de sinteza complet regioselectiva a *p*-hidroxibenzaldehidei prin formilarea fenolului si, prin extinderea metodologiei (reactia HEUBEN-HOESCH), sinteza complet regioselectiva a cetonelor fenolice:

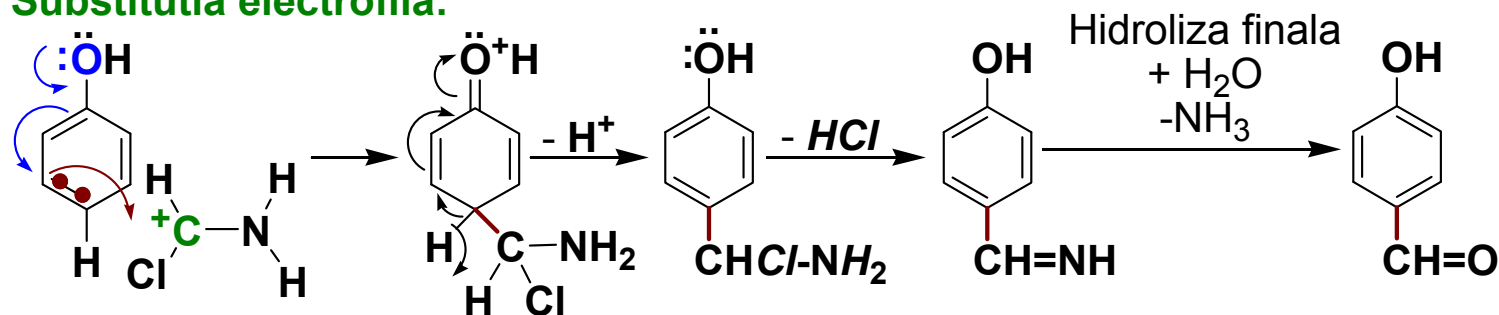


Mecanismul consta in **substitua electrolila** in pozitia *para* a ciclului aromatic de catre un **electrolil putin reactiv** generat fie din **acid cianhidric** fie din **nitrili** in conditii acide (activare cu **acizi Brønsted**, e.g. HCl).

Generarea **agentului electrolil**:



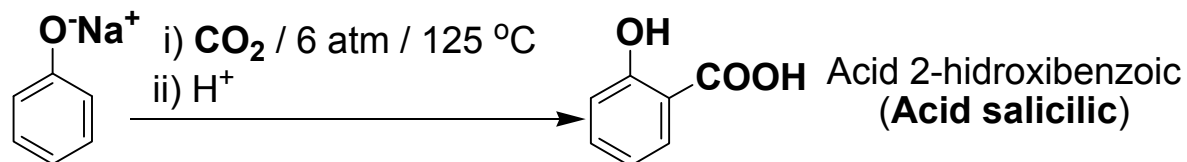
Substitua electrolila:

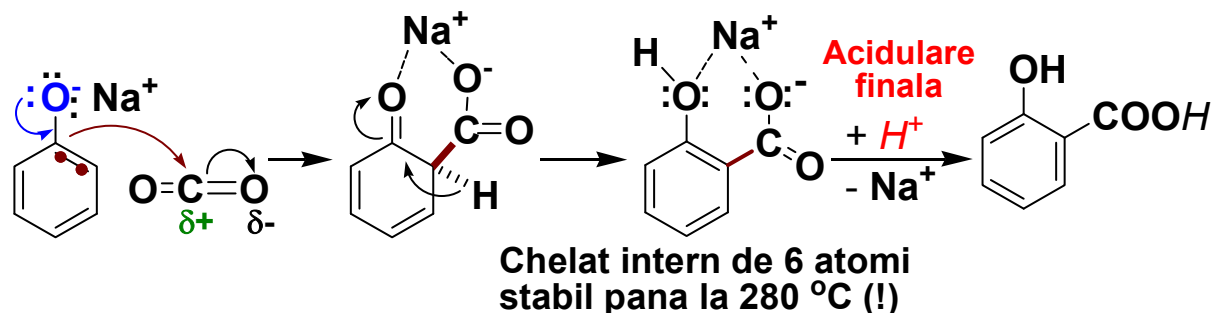


Pentru **activarea legaturii triple** $-\text{C}\equiv\text{N}$ pot fi utilizati, in **conditii anhidre** si **acizi Lewis** puternici (ZnCl_2 , AlCl_3 , etc.).

REACTIA KOLBE - SCHMIDT:

Denumita si „**carboxilare Kolbe – Schmidt**” deoarece consta in **tratarea fenoxidului de sodiu** sau a **naftoxizilor de sodiu** cu **dioxid de carbon**, in **mediu anhidru** si in **absenta solventilor**, formand **hidroxiacizi carboxilici aromatici**.



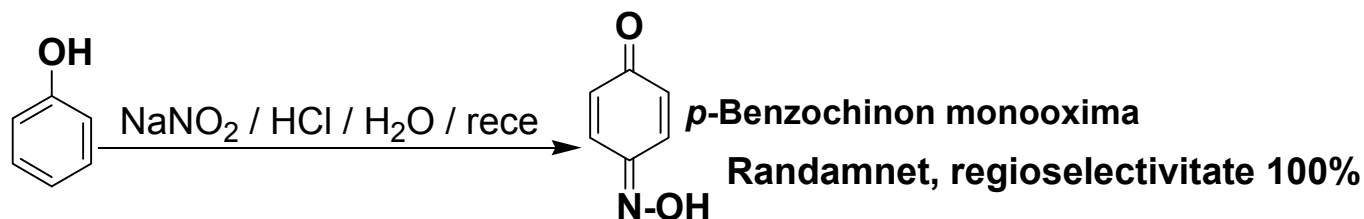
Mecanism:

- i) numai cationul sodiu (raza cationica 0.95 Å) asigura o **regioselectivitate 100%** in **pozitia orto** datorita formarii unui **intermediar stabilizat** printr-o **puternica chelatizare interna** (pentru analogul K^+ avand raza cationica 1.33 Å regioizomerul *para* este, in conditii identice, dominant).
- ii) reactie are loc sub control cinetic (125 °C); peste 230 °C apare si regioizomerul mai stabil, *para*, in echilibru cu regioizomerul *orto*.

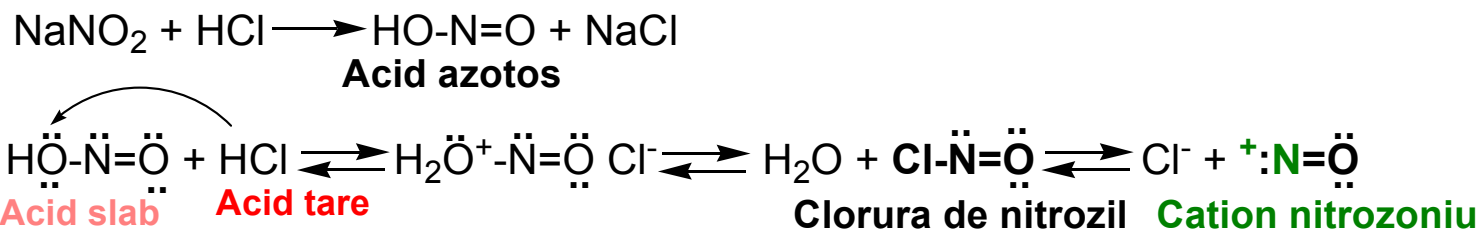
Acidul salicilic este un intermediar cheie in industria farmaceutica.

NITROZAREA FENOLILOR:

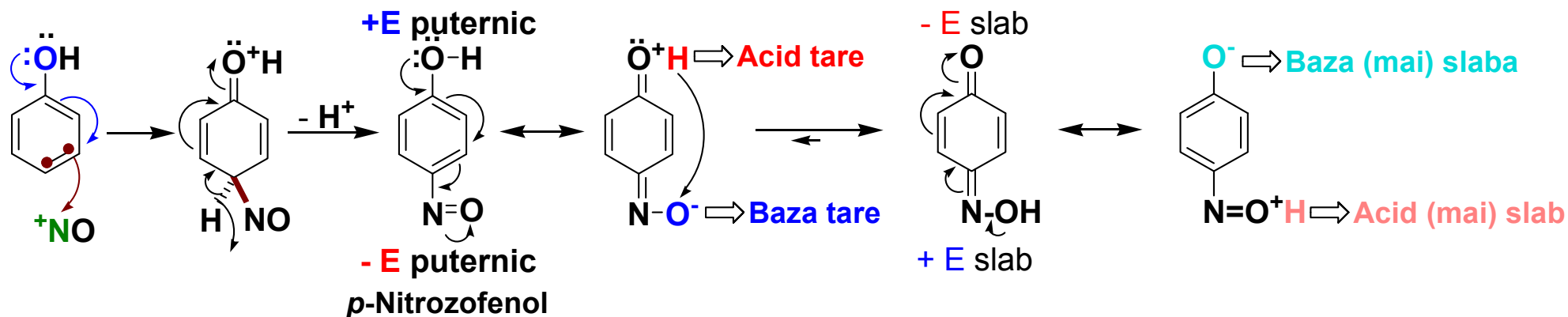
Consta in **tratarea fenolilor** cu acid azotos, generat *in situ*, in **mediu apos puternic acid** cand se produce **substituitia electrofila** numita **nitrozare**, cu **mare regioselectivitate** formandu-se **nitrozoderivati aromatici**, de exemplu:



Numai **fenolii si alti compusi aromatici** cu **nuclee puternic activate** dau aceasta reactie, deoarece **agentul electrofil, cationul nitrozoniu** ($^+N=O \leftrightarrow N \equiv O^+$), este **moale si slab reactiv** (izoster cu molecula de azot $:N \equiv N:$):



Mecanism:



- i) este o reactie de **Substitutie Electrofila** aromatica tipica, cu **regioselectivitate para totala**.
- ii) *p*-Nitrozofenolul rezultat **izomerizeaza** (tautomerie prototropica, Curs 8, I.1.5.2.2.2.) in *p*-chinonoxima deoarece aceasta contine perechea de substituenti ($>C=O$ si $=N-OH$) cu efecte electronice opuse mai slabe decat in tautomerul fenolic ($-OH$ si $-N=O$) si, implicit, centrul acid si cel bazic mai slabe, cu tendinta mai redusa de a transfera proton.

REACTIA DE CUPLARE CU SARURI DE DIAZONIU („AZOCUPLAREA”, vezi Curs XI, II.3.5.5.3.)

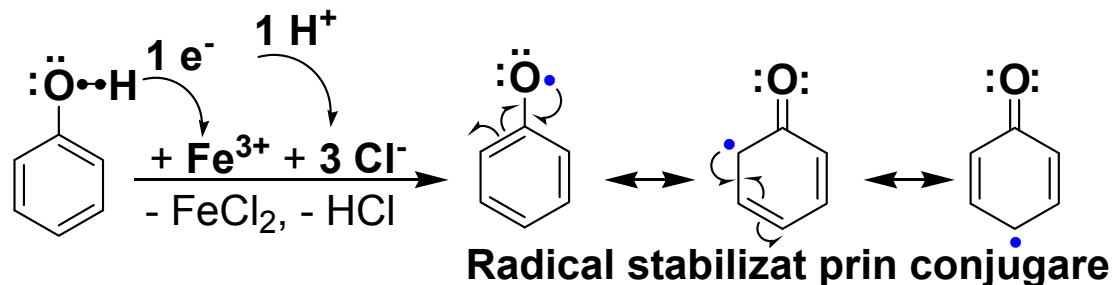
II.2.2.4.4. Oxidoreducerea radicalica

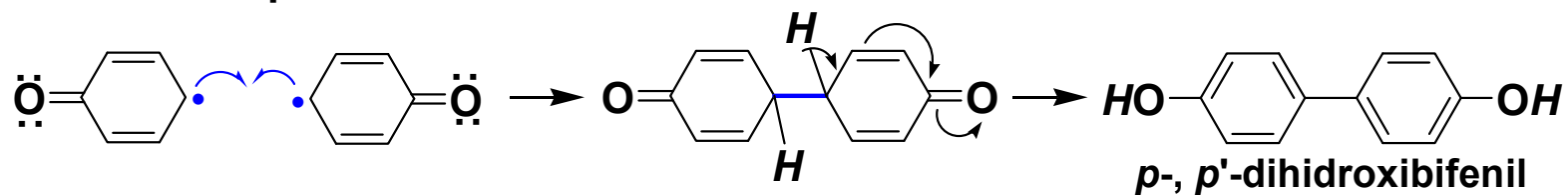
Marea majoritate a fenolilor sunt structuri usor oxidabile, fiind sensibile la oxigenul din aer.

Oxidarea fenolilor are loc prin **mecanism radicalic**.

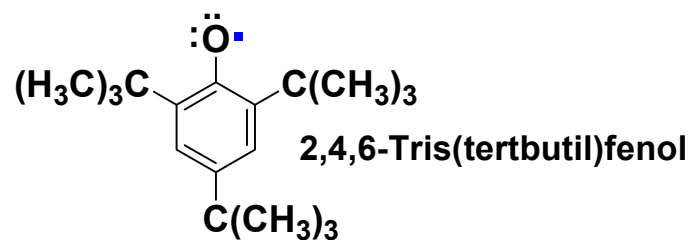
EXEMPLE:

- i) reactia de culoare cu $FeCl_3$ produce coloratii specifice (**verde, albastru, violaceu, rosu**) datorate **speciilor radicalice** care se formeaza prin oxidare, de exemplu:



Stabilizarea prin dimerizare a radicalului:

ii) unii radicali fenolici au o stabilitate atat de mare incat pot fi utilizati ca inhibitori in reactiile prin **mecanism radicalic**, de exemplu:



iii) in cazul fenolilor dihidroxilici sunt caracteristice si reversibile reactiile de oxidoreducere controlata, de exemplu:

