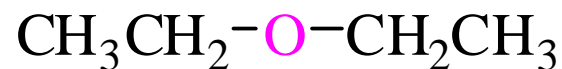


Alcoli ed eteri

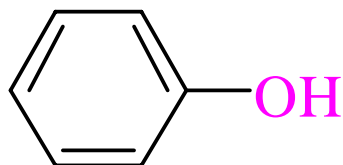
Composti organici che contengono legami singoli C-O



Alcol etilico
etanolo



Etere etilico
dietilere



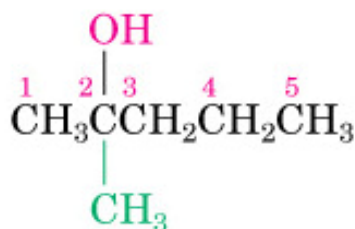
Fenolo
idrossibenzene

Nomenclatura degli alcoli

Si individua la catena di atomi di carbonio più lunga contenente il gruppo ossidrile e si cambia la desinenza in *-olo*.

Si numerano i carboni partendo dall'estremità più vicina all'ossidrile

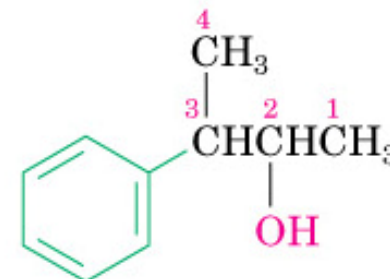
Si assegnano numero e nome a ciascun sostituito che vengano riportati in ordine alfabetico



2-Metil-2-pentanol

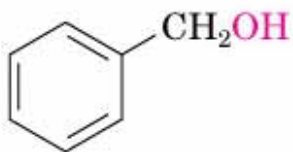


cis-1,4-Cicloesandiolo



3-Fenil-2-butanolo

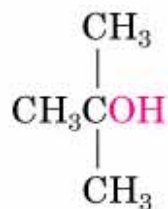
Nomi comuni



Alcol benzilico
(Fenil metanolo)



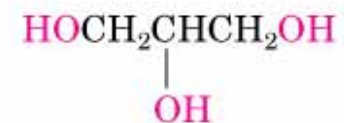
Alcol allilico
(2-Propen-1-olo)



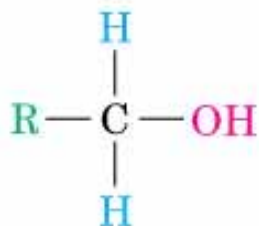
Alcol *tert*-butilico
(2-Metil-2-propanolo)



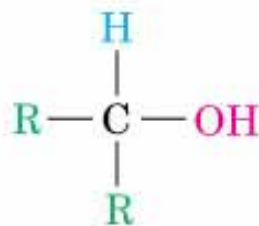
Glicole etilenico
(1,2-Etandiolo)



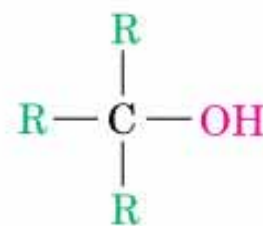
Glicerolo
(1,2,3-Propantriolo)



Alcol primario (1°)



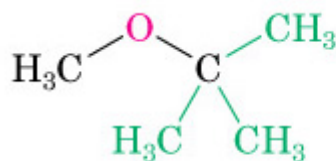
Alcol secondario (2°)



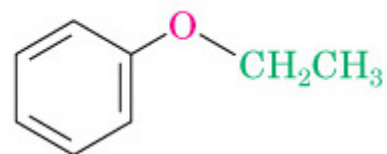
Alcol terziario (3°)

Nomenclatura degli eteri

Negli eteri semplici, che non hanno altri gruppi funzionali, si premettono i nomi dei due sostituenti alla parola etere.

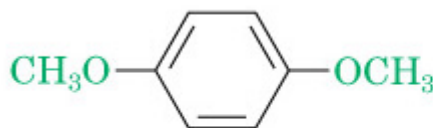


tert-Butil metil etere

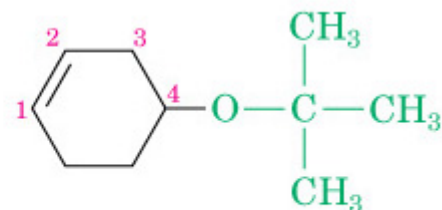


Etil fenil etere

Se ci sono più gruppi eteri o altri gruppi funzionali, allora il gruppo eterico viene considerato come un sostituito *alcossi-* del composto.

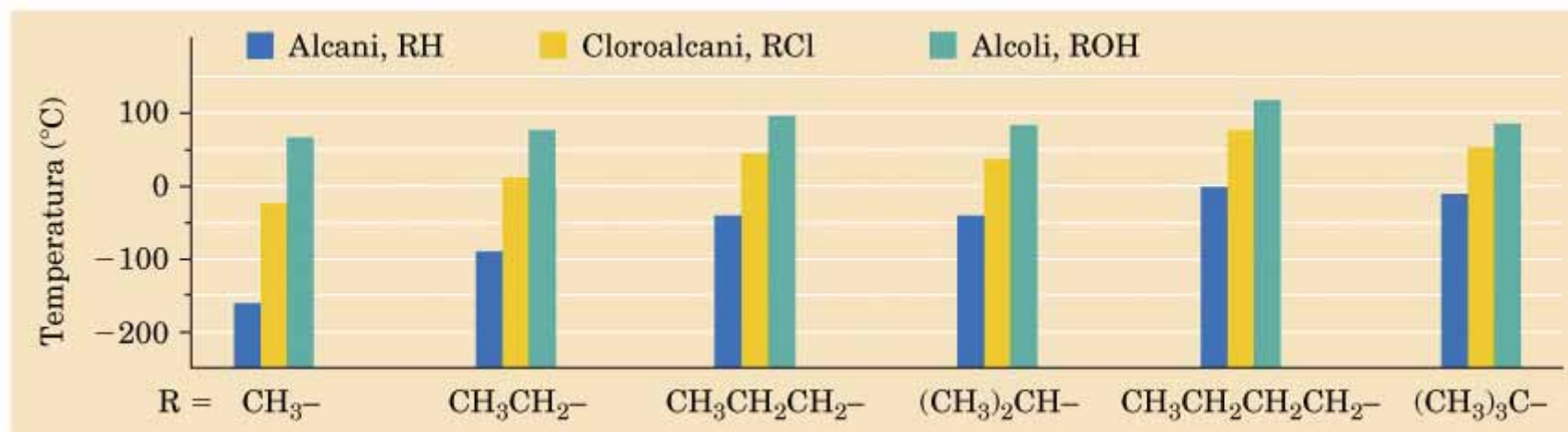


p-Dimetossi benzene

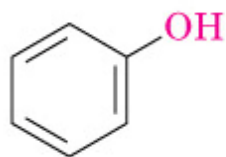


4-tert-Butossi-1-cicloesene

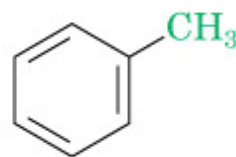
Proprietà degli alcoli



Punti di ebollizione di alcani, cloroalcani ed alcoli

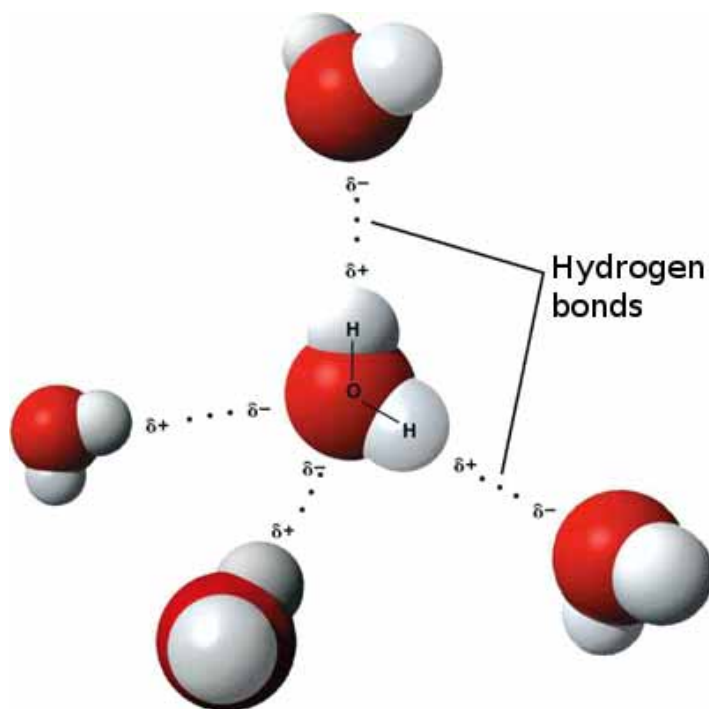


Fenolo: p.e. = 181.7°C



Toluene: p.e. = 110.6°C

Il legame a idrogeno



E' un legame debole (non covalente) che si instaura tra eteroatomi e atomi di idrogeno legati a eteroatomi. E' di natura essenzialmente, ma non solo, elettrostatica. E' direzionale.



Etanolo (78 °C)

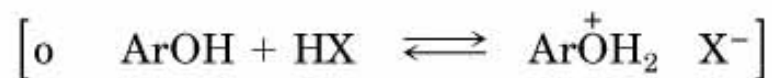
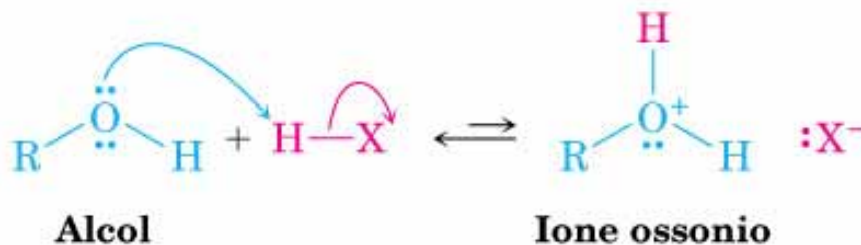


Dimetil etere (-24°C)

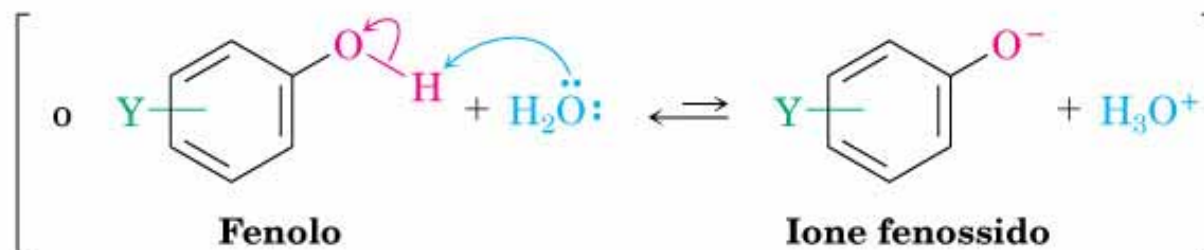
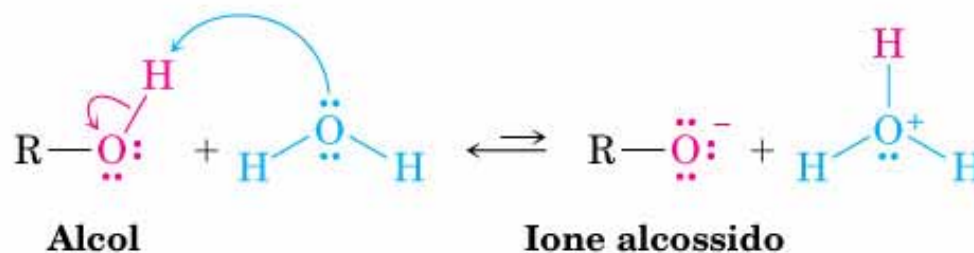
Acidità degli alcoli

Ad eccezione dei fenoli, gli alcoli si comportano come acidi e basi debolissimi

Come base




Come acido



Acidità degli alcoli

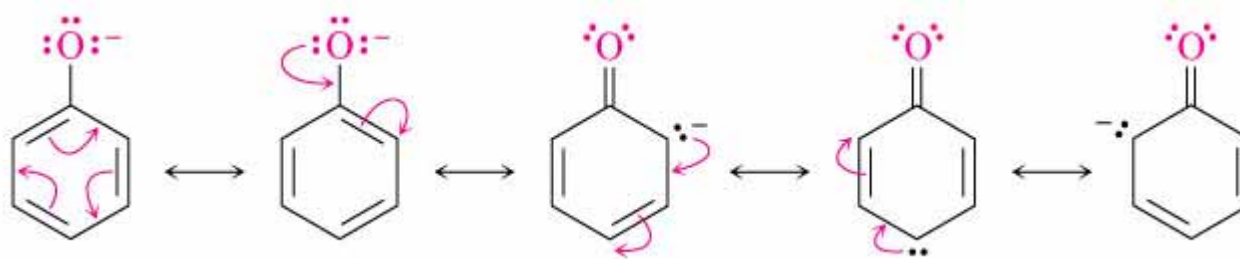
Ad eccezione dei fenoli, gli alcoli si comportano come acidi e basi debolissimi

Tabella 8.1 Costanti di acidità di alcuni alcoli e fenoli

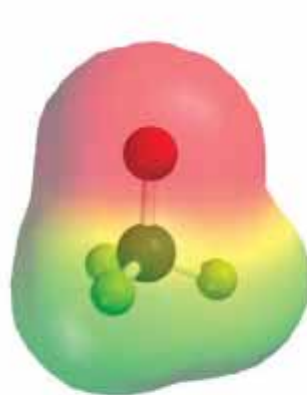
Alcol o fenolo	pK_a	
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	18,00	Acido più debole
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}$	16,00	
$[\text{HOH}, \text{acqua}]^a$	[15,74]	
CH_3OH	15,54	
<i>p</i> -Metilfenolo	10,17	
Fenolo	9,89	
<i>p</i> -Bromofenolo	9,35	
<i>p</i> -Nitrofenolo	7,15	

^a Il valore dell'acqua è riportato a titolo di confronto.

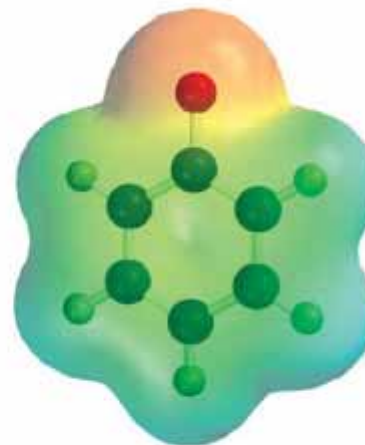
Acidità degli alcoli



L'anione fenossido è stabilizzato per risonanza.



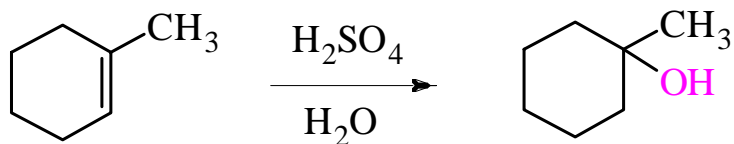
CH_3O^-



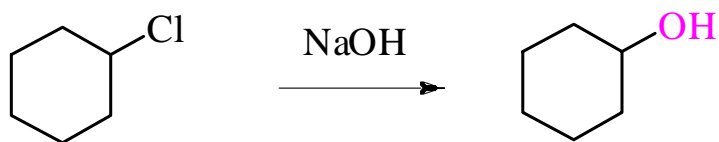
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$

Preparazione degli alcoli

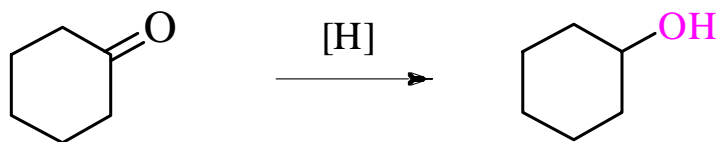
Addizione di H₂O ad alcheni (Markovnikov)



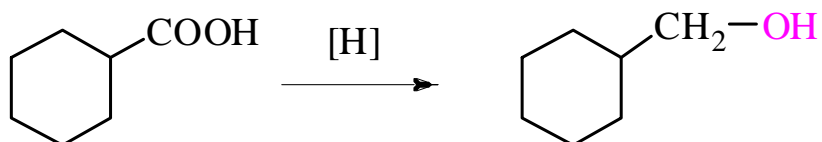
Sostituzione di alogeni con OH⁻



Riduzione di aldeidi e chetoni



Riduzione di acidi carbossilici ed esteri



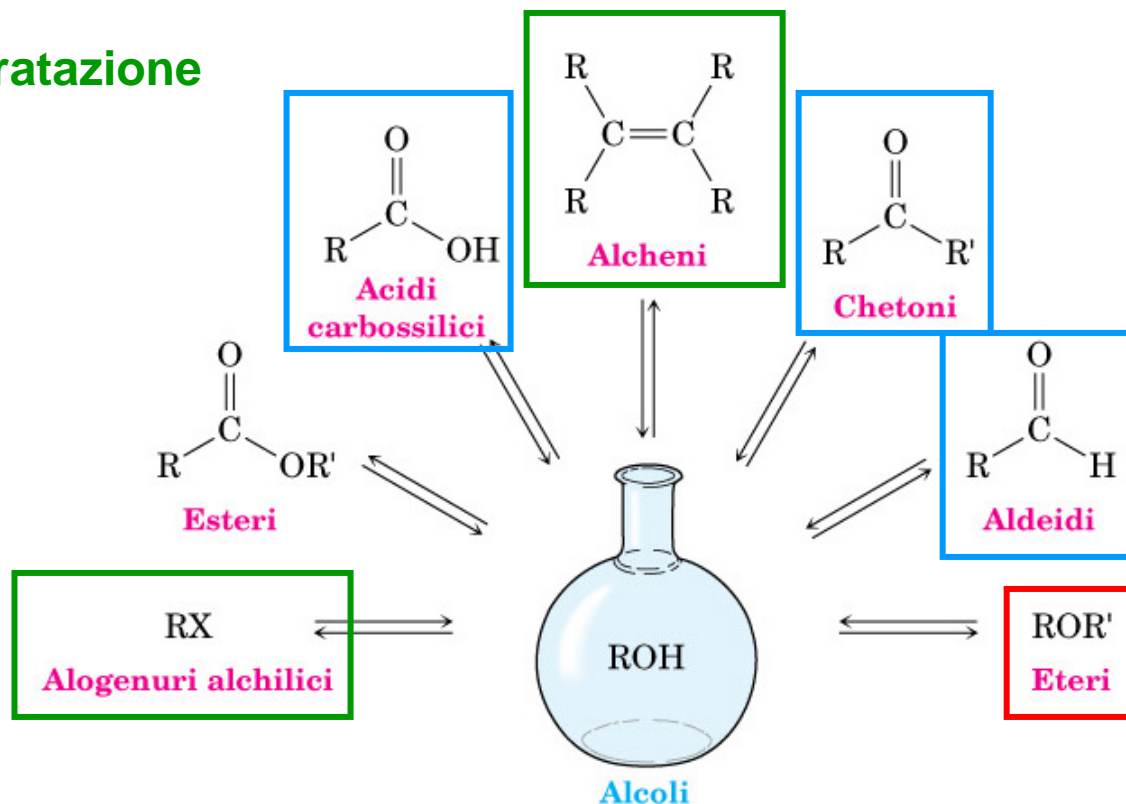
Reazioni degli alcoli

Il gruppo OH è un nucleofilo debole, che può essere convertito in ottimo nucleofilo se deprotonato. E' un pessimo gruppo uscente, che può diventare ottimo se protonato.

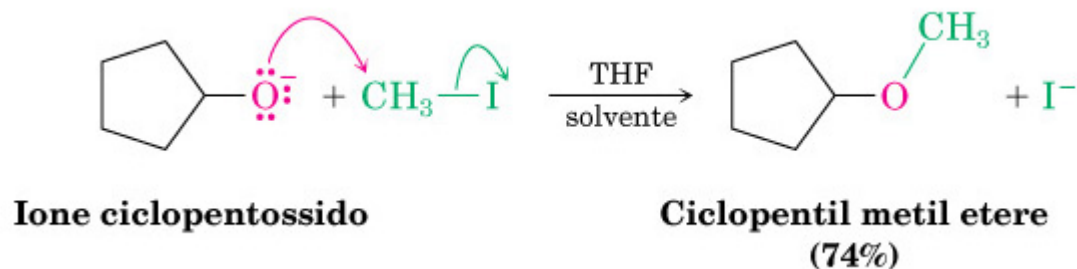
1. Sintesi degli eteri

2. Sintesi di alogenuri e disidratazione

3. Ossidazione



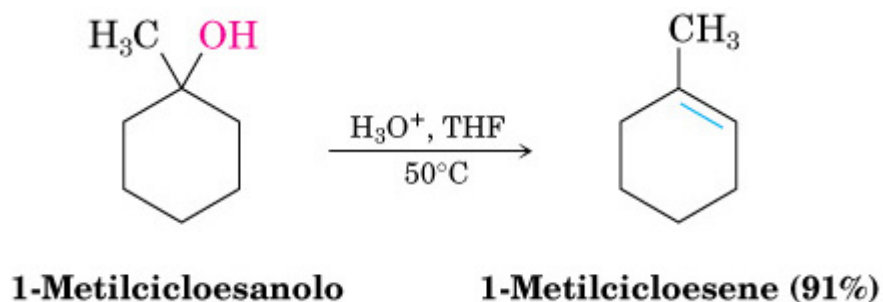
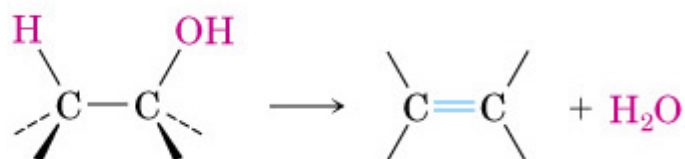
Sintesi degli eteri (Williamson)



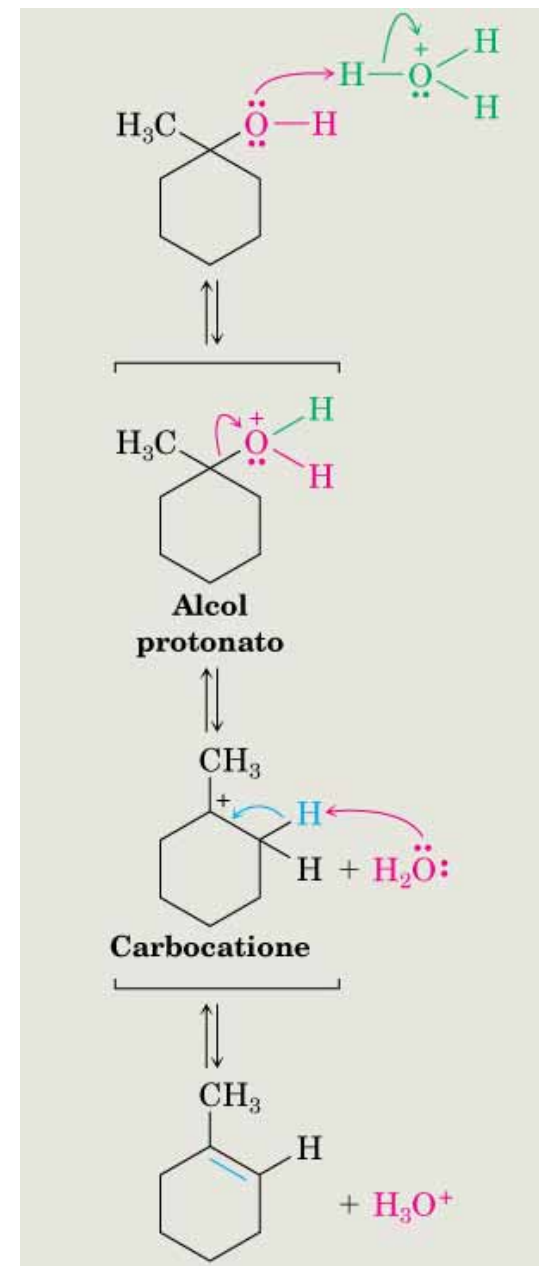
La sintesi di Williamson è una reazione di tipo $\text{S}_{\text{N}}2$

Disidratazione degli alcoli

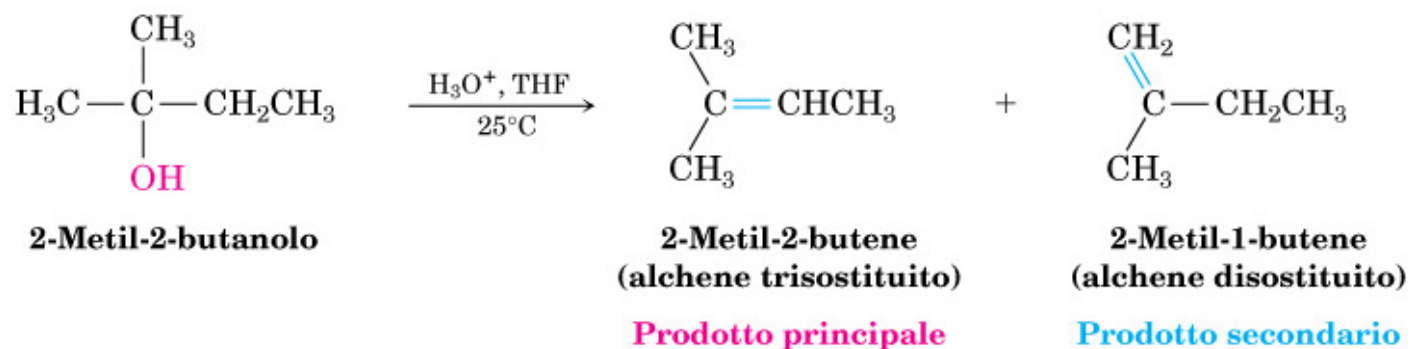
Reazione di
disidratazione



E' una reazione di eliminazione E1



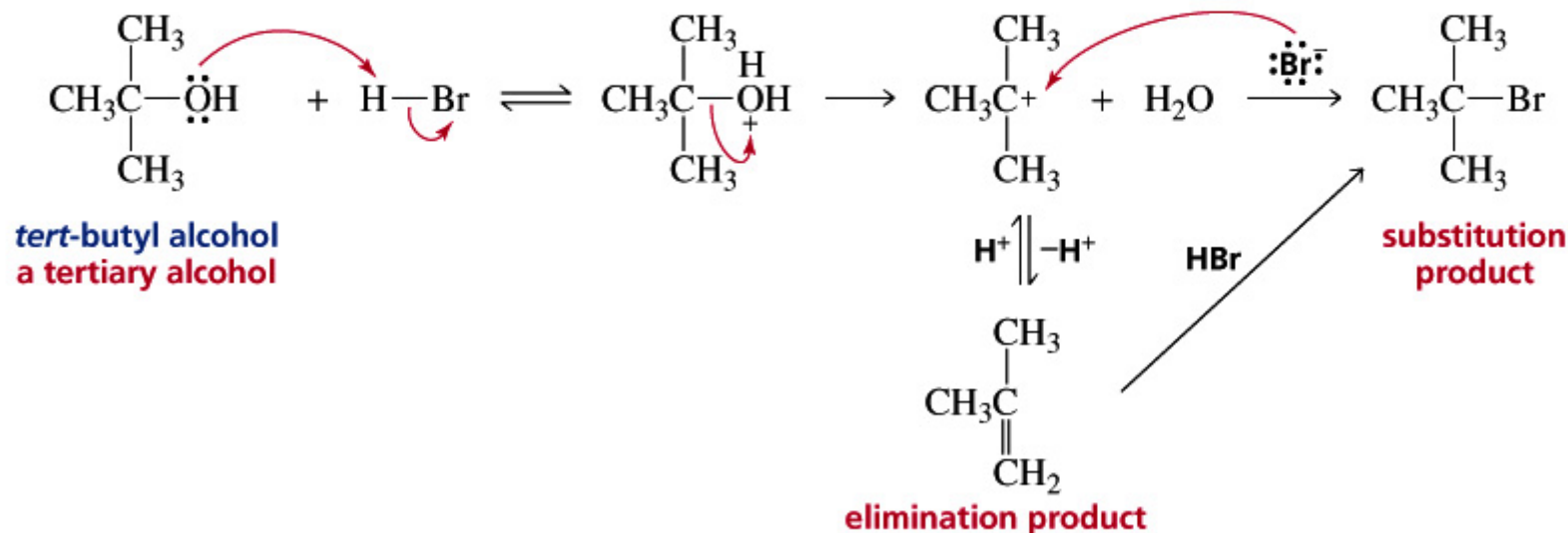
Disidratazione degli alcoli



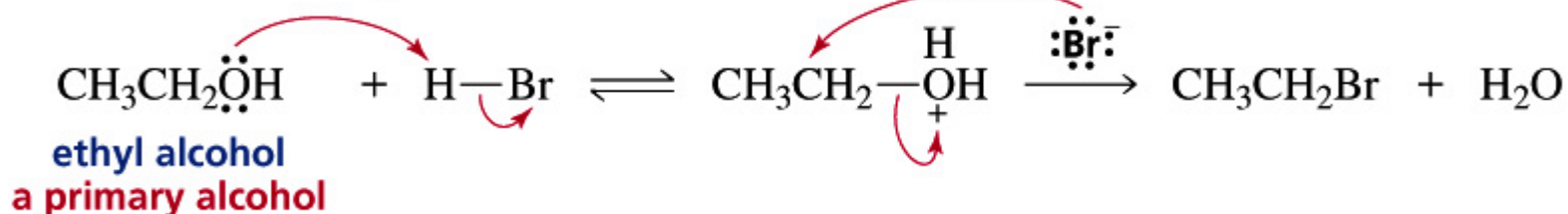
Viene seguita la regola di Saitzev

Sintesi degli alogenuri

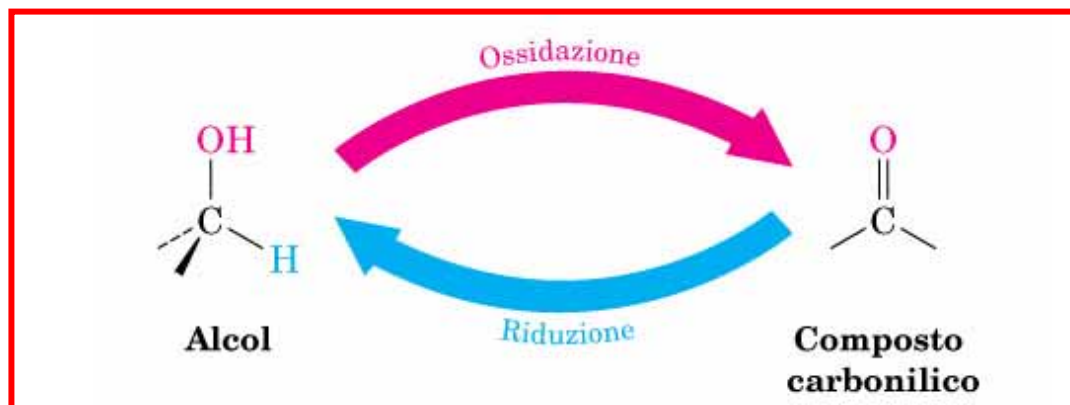
mechanism of the S_N1 reaction



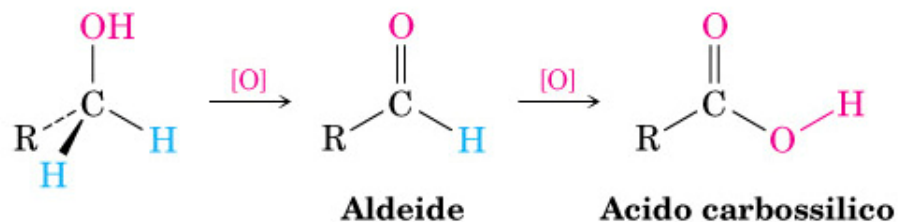
mechanism of the S_N2 reaction



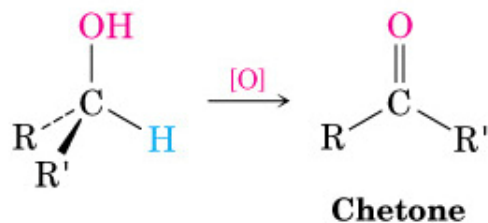
Ossidazione degli alcoli



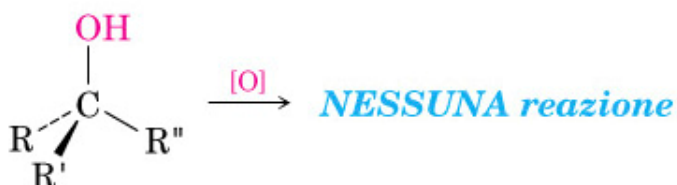
Alcol primario



Alcol secondario

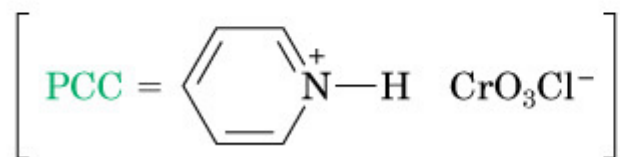
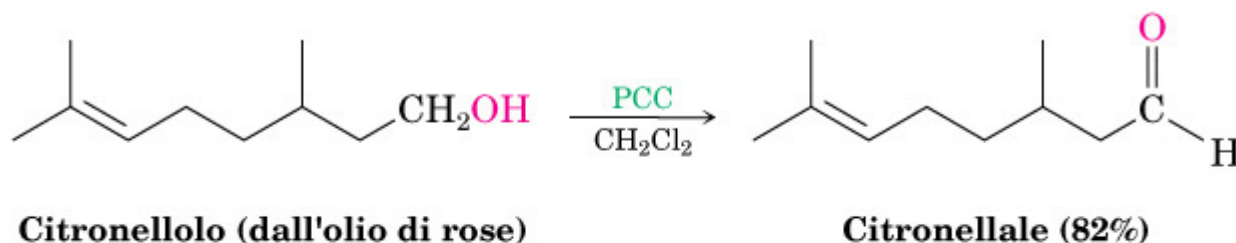


Alcol terziario

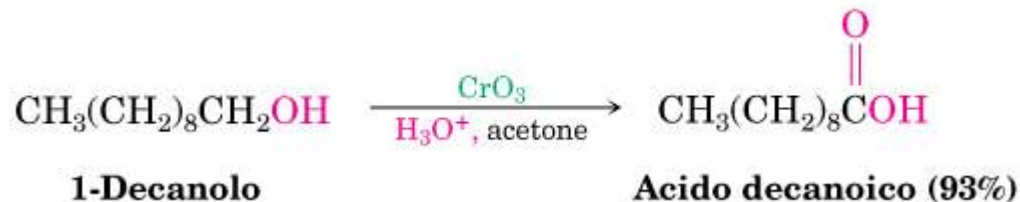


Ossidazione degli alcoli

E' possibile fermare l'ossidazione degli alcoli primari al primo stadio (aldeide) usando un ossidante blando

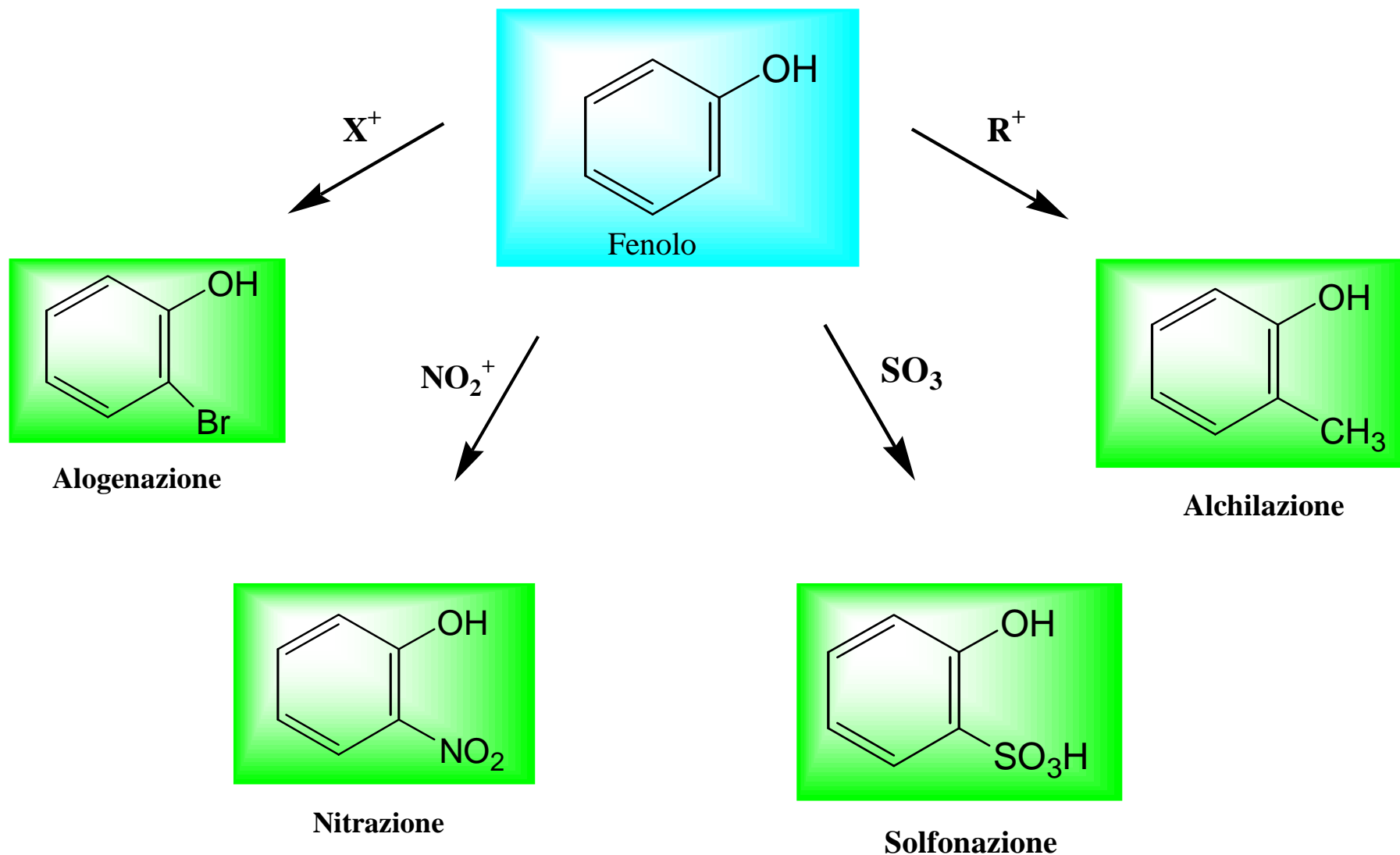


Un ossidante più forte porta direttamente ad acido carbossilico

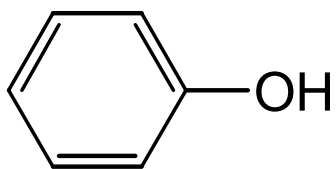


Reazioni dei fenoli

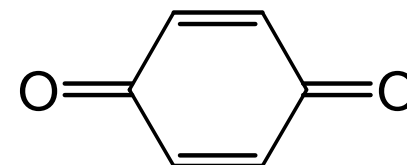
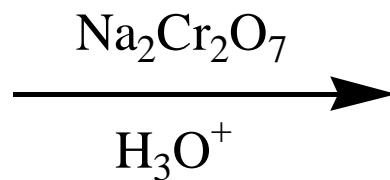
I fenoli reagiscono come nucleofili all'ossigeno (Williamson) ma non danno eliminazione né sostituzione nucleofila. Hanno la reattività tipica di un benzene sostituito fortemente attivato



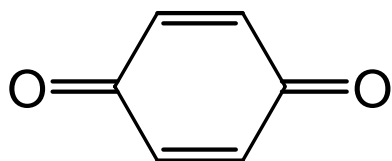
Ossidazione di fenoli a chinoni



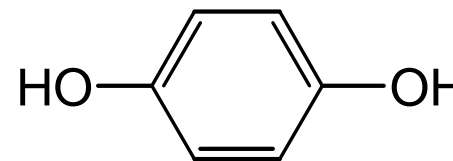
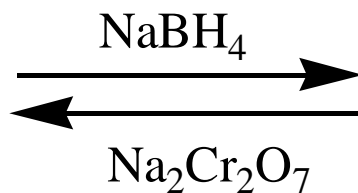
Fenolo



Benzochinone



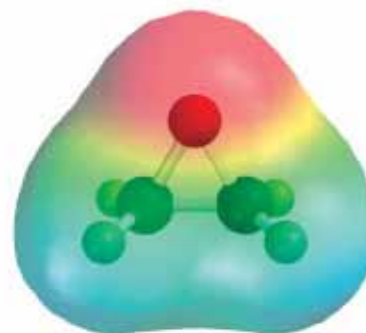
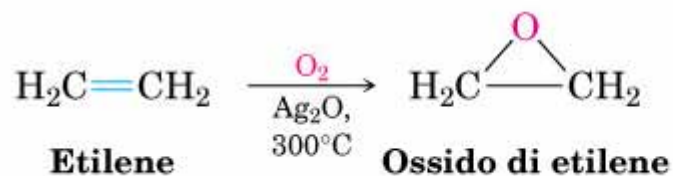
Benzochinone



Idrochinone

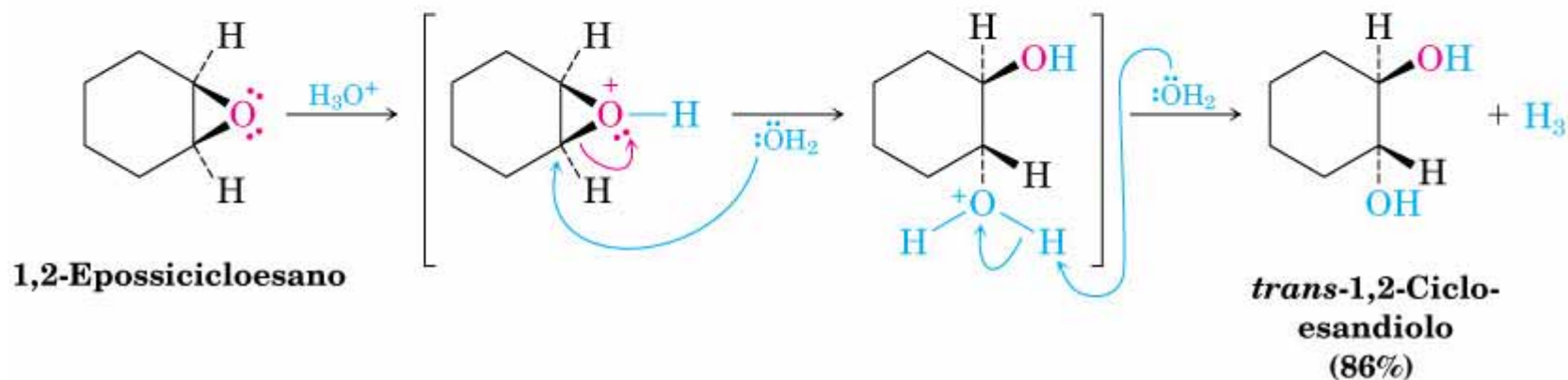
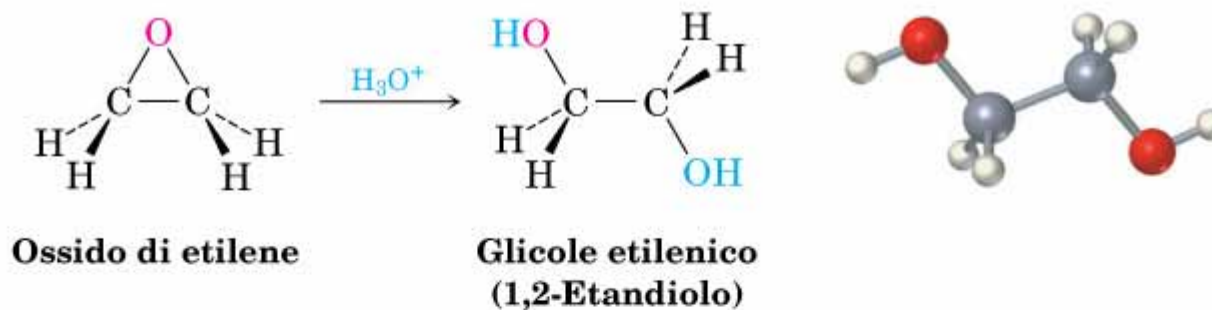
Reazioni degli eteri

Gli eteri sono sostanzialmente poco reattivi, anche se possono essere scissi da acidi forti. Unica eccezione gli epossidi (o ossirani), eteri ciclici a 3 atomi, che a causa della grande tensione di anello reagiscono prontamente con nucleofili.

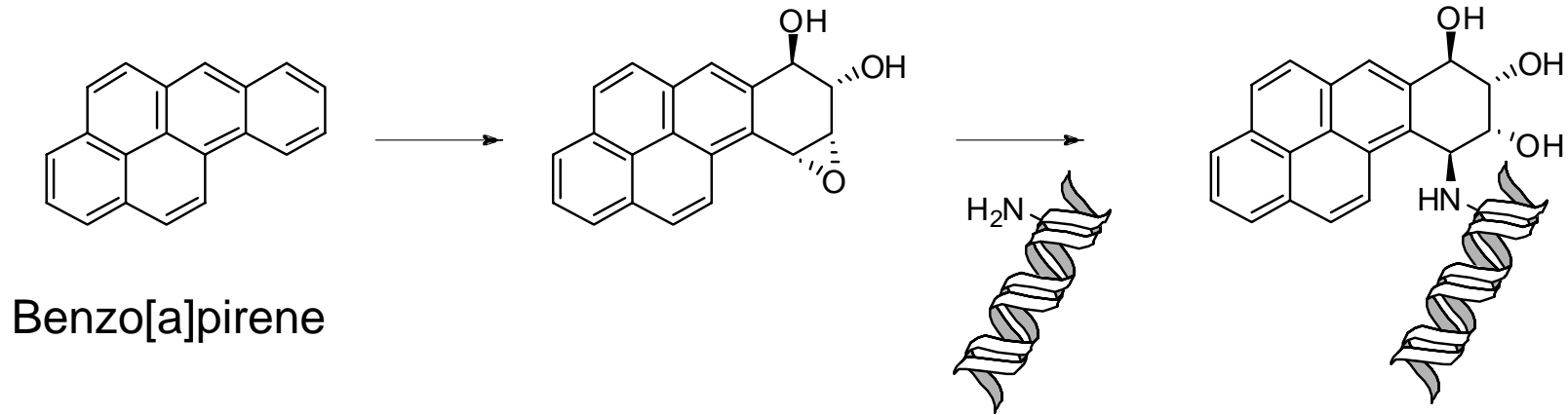


Epossidi

La reazione avviene con meccanismo S_N2 catalizzato da acidi e porta al diolo ottenibile dall'alchene originario per addizione *anti*.



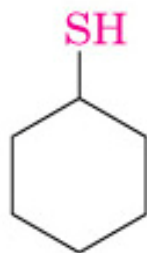
Epossidi



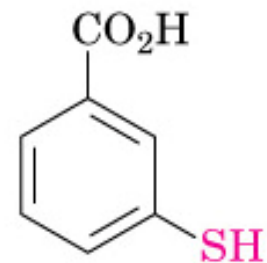
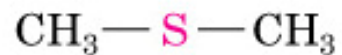
Tioli e solfuri



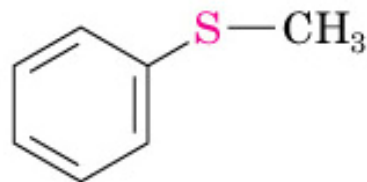
Etantiolo



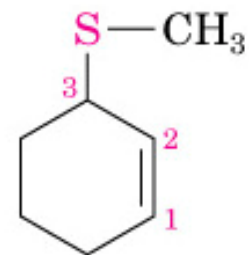
Cicloesantiolo

Acido *m*-mercaptobenzoico

Dimetil solfuro



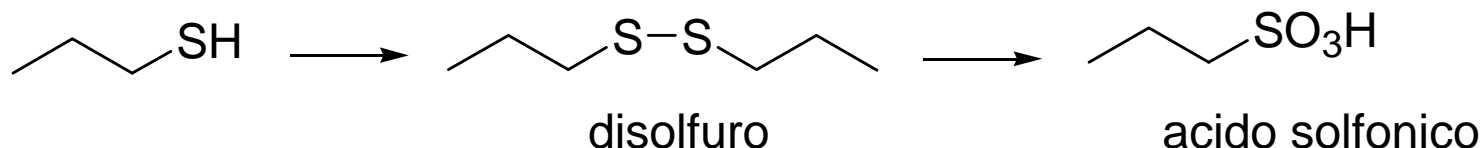
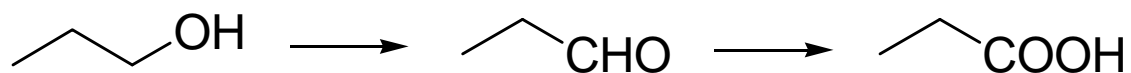
Metil fenil solfuro



3-(Metiltio)cicloesene

Disolfuri

La differenza maggiore nelle reazioni di alcoli e tioli sta nelle ossidazioni:



Non è l'atomo di carbonio legato al zolfo ad essere interessato dalla reazione ma l'atomo di zolfo stesso.

L'ossidazione di solfuri a disolfuri avviene in presenza di ossidanti blandi (I_2 , H_2O_2) o addirittura di ossigeno. La reazione può essere invertita con riducenti quali HSO_3^- o LiAlH_4 .

Il legame S-S è molto più stabile (270 KJ/mol) del legame O-O (145 KJ/mol)

Ponti disolfuro

I gruppi disolfuro formati all'interno di proteine dalle catene laterali dell'amminoacido cisteina (un tiolo) hanno un ruolo fondamentale nel determinare la conformazione delle proteine stesse.

