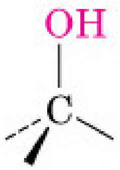
Alcoli, eteri, tioli, solfuri

Alcoli

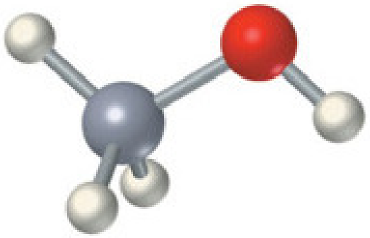
Alcoli:
gruppo ossidrilico legato ad un carbonio saturo



Alcol

Metanolo

$$CO + 2\,H_2 \xrightarrow[\text{Zinco ossido/cromo ossido}]{400°C} CH_3OH$$



Sintesi industriale

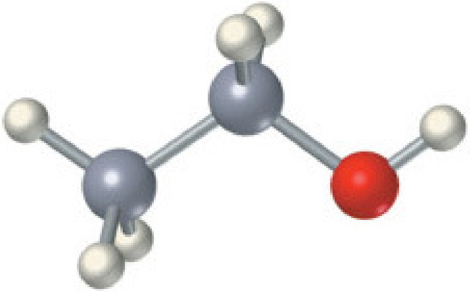
Tossico per l'uomo (<15mL cecità; 100-250mL morte)

Usato come solvente e materiale di partenza per numerosi composti

Alcoli

Etanolo: produzione per fermentazione di cereali e zuccheri e purificazione per distillazione

$$H_2C{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[250°C]{H_3PO_4} CH_3CH_2OH$$

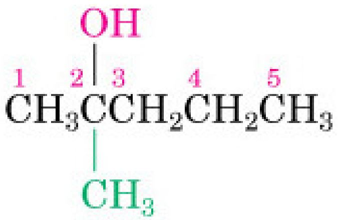


Sintesi industriale

Usato come solvente o intermedio in reazioni chimiche

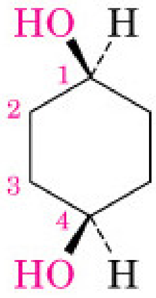
Alcoli: nomenclatura

alcano -> alcanolo

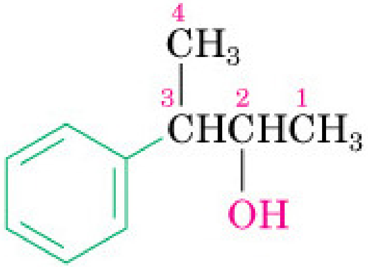


$CH_3\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}CH_2CH_2CH_3$

2-Metil-2-pentanolo

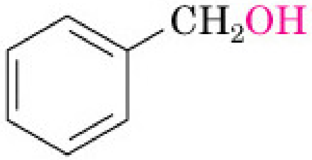


***cis*-1,4-Cicloesandiolo**



3-Fenil-2-butanolo

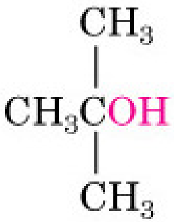
Nomi comuni di alcoli semplici



Alcol benzilico
(Fenil metanolo)

$H_2C{=}CHCH_2OH$

Alcol allilico
(2-Propen-1-olo)

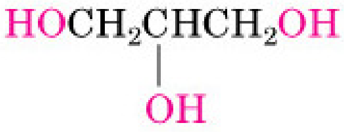


$CH_3\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}OH$

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

$HOCH_2CH_2OH$

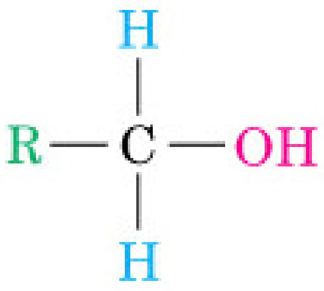
Glicole etilenico
(1,2-Etandiolo)



$HOCH_2\underset{OH}{C}HCH_2OH$

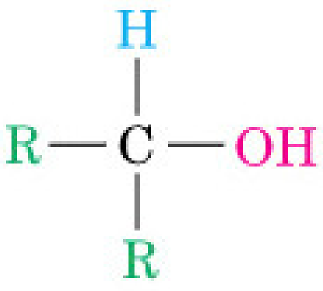
Glicerolo
(1,2,3-Propantriolo)

Alcoli: nomenclatura



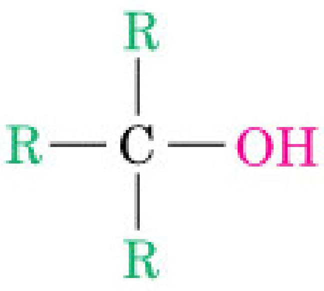
$$\mathrm{R-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}}}-OH}$$

Alcol primario (1°)



$$\mathrm{R-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}}}-OH}$$

Alcol secondario (2°)

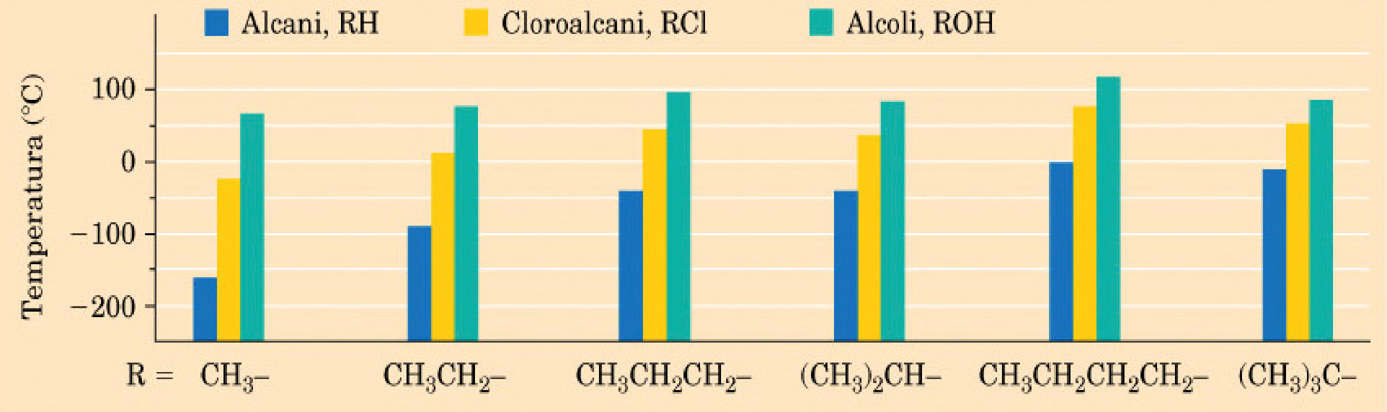


$$\mathrm{R-\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}}}-OH}$$

Alcol terziario (3°)

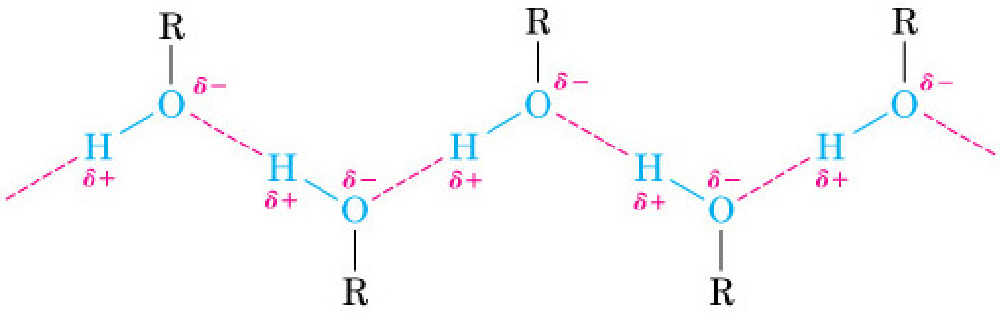
Alcoli: proprietà

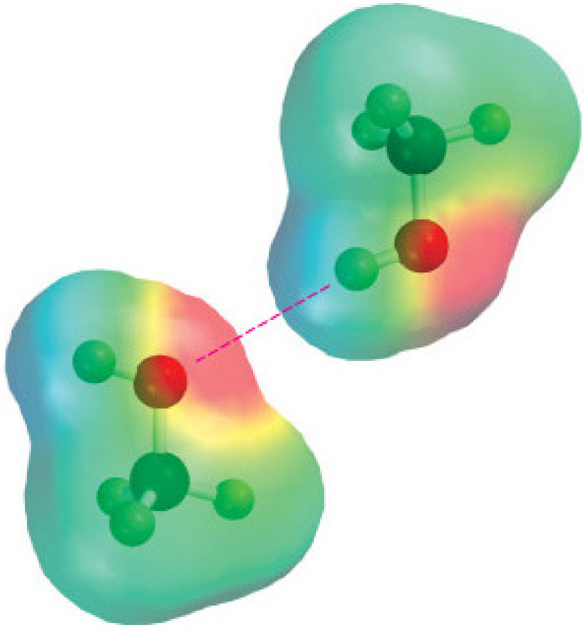
Confronto dei punti di ebollizione di alcuni alcani, cloroalcani ed alcoli. Gli alcoli mostrano generalmente i punti di ebollizione più alti.



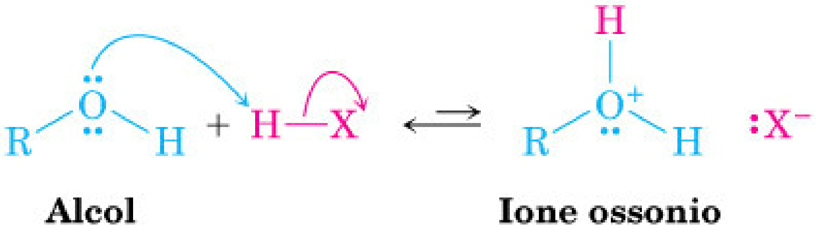
Alcoli: proprietà

Il legame a idrogeno negli alcoli e nei fenoli. Le molecole sono tenute unite da una debole attrazione che si instaura tra un idrogeno polarizzato positivamente di un gruppo OH e l'ossigeno polarizzato negativamente di un altro gruppo OH.
La mappa di potenziale elettrostatico del metanolo mostra chiaramente l'idrogeno del legame O-H polarizzato positivamente (zona blu) e l'ossigeno polarizzato negativamente (zona rossa).





Alcoli: proprietà acido-base

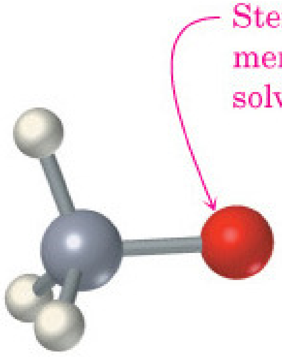


$[o \quad ArOH + HX \rightleftharpoons Ar\overset{+}{O}H_2 \quad X^-]$

Basi deboli

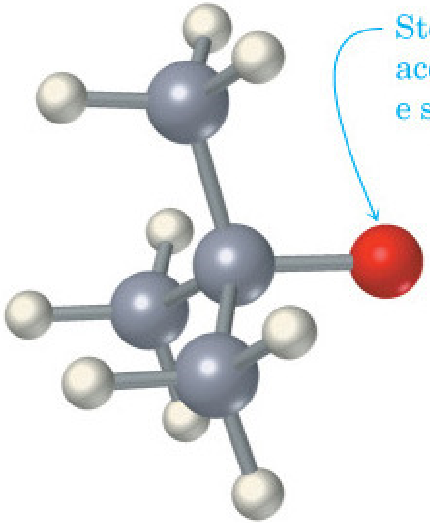
Alcoli: proprietà acido-base

Fattori che influenzano l’acidità



Stericamente accessibile; meno impedito e solvatato più facilmente.

Ione metossido, CH_3O^-
(pK_a = 15.54)



Stericamente non accessibile; più impedito e solvatato meno facilmente.

Ione *tert*-butossido, $(CH_3)_3CO^-$
(pK_a = 18.00)

La solvatazione stabilizza gli anioni e aumenta l’acidictà

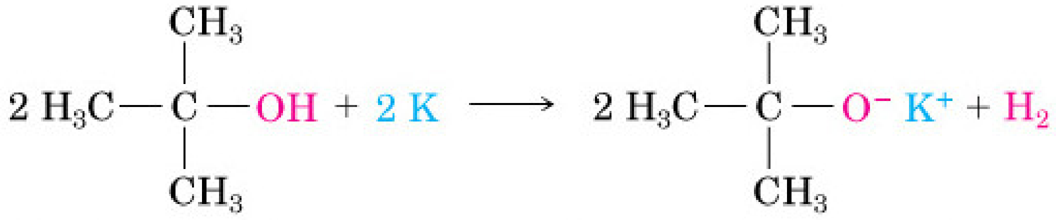
I gruppi elettron-attrattori stabilizzano lo ione alcossido ed abbassano il pK_a

$$CF_3 \leftarrow \underset{\downarrow \atop CF_3}{\overset{CF_3 \atop \uparrow}{C}} - O^- \text{ rispetto a } CH_3 - \underset{| \atop CH_3}{\overset{CH_3 \atop |}{C}} - O^-$$

pK_a = 5.4 **pK_a = 18**

Alcoli: proprietà acido-base

Essendo acidi deboli, reagiscono solo con basi forti



$$2\ H_3C-C(CH_3)_2-OH + 2\ K \longrightarrow 2\ H_3C-C(CH_3)_2-O^-\ K^+ + H_2$$

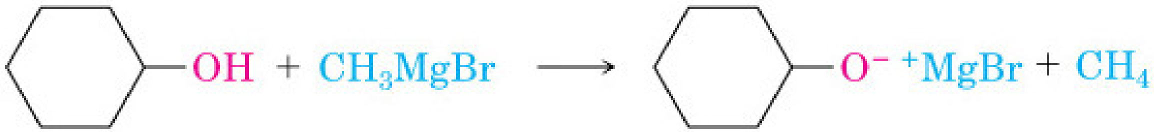
Alcol *tert*-butilico **Potassio *tert*-butossido**

$$CH_3OH + NaH \longrightarrow CH_3O^-\ Na^+ + H_2$$

Metanolo **Sodio metossido**

$$CH_3CH_2OH + NaNH_2 \longrightarrow CH_3CH_2O^-\ Na^+ + NH_3$$

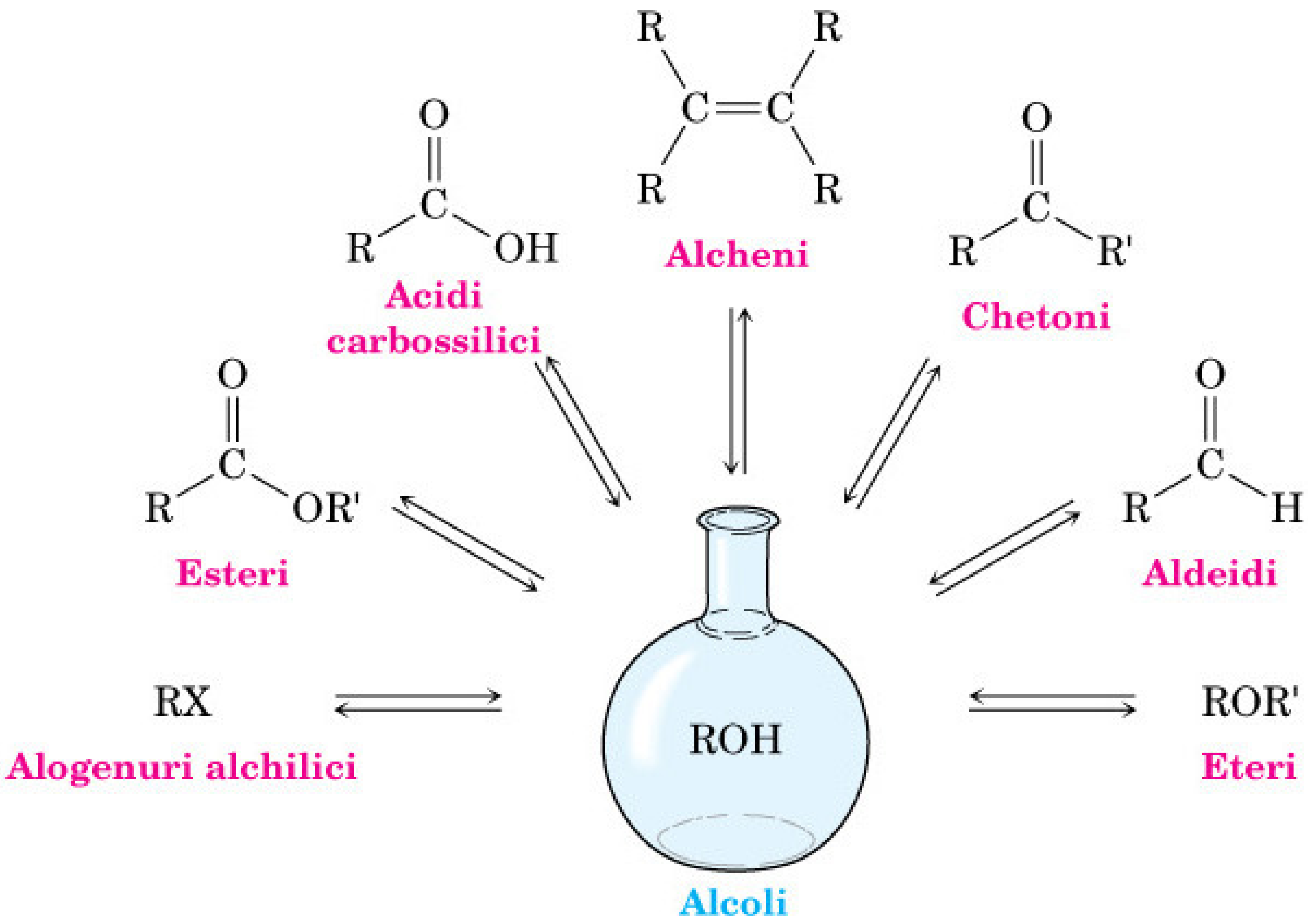
Etanolo **Sodio etossido**



Cicloesanolo **Bromomagnesio cicloesossido**

Alcoli: preparazione e reattività

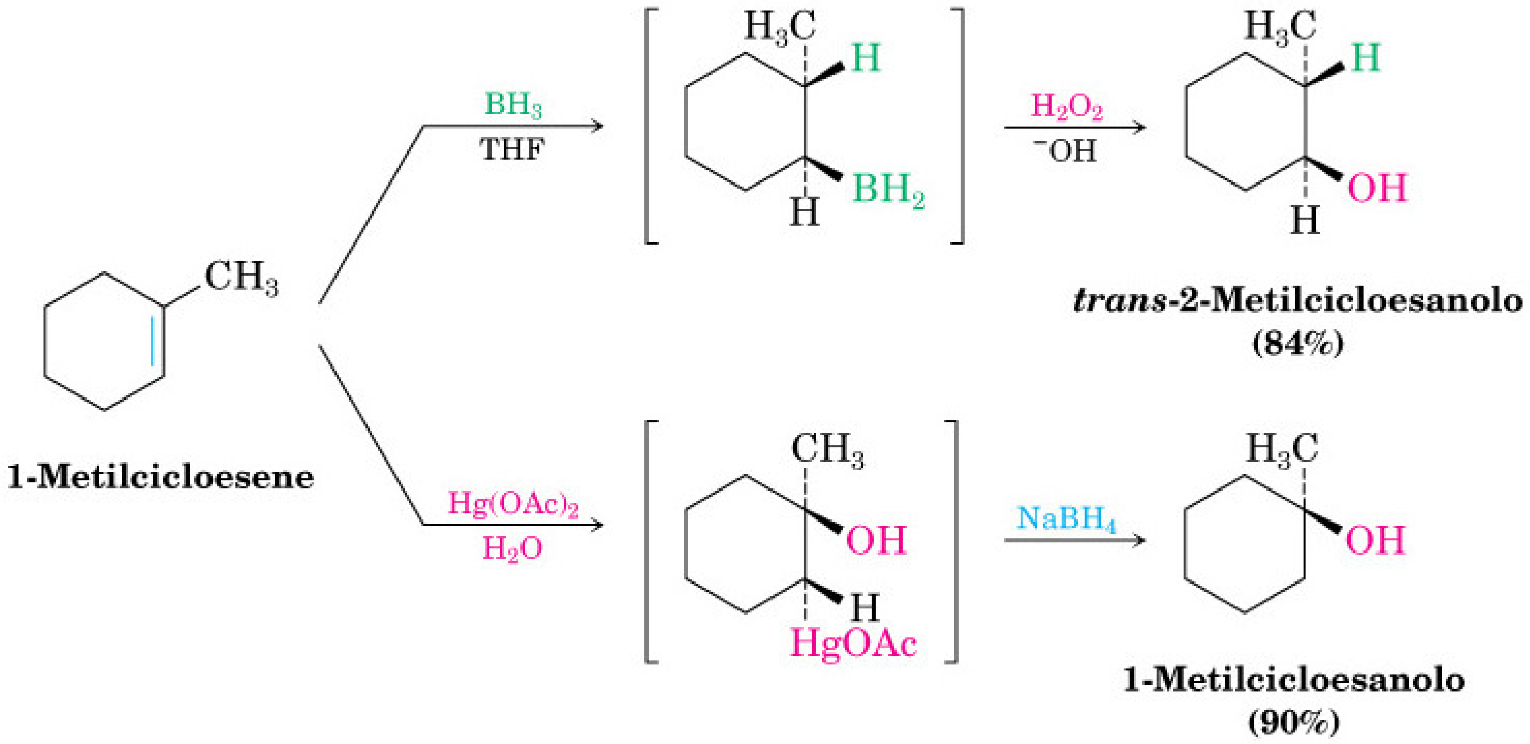
Il ruolo centrale degli alcoli nella chimica organica. Gli alcoli possono essere preparati da, e trasformati in molti composti organici.



Alcoli: preparazione

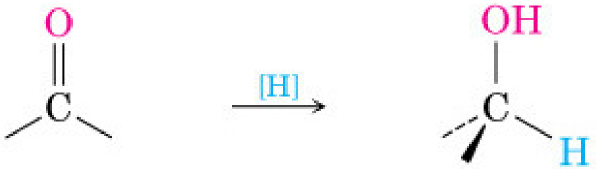
Idratazione degli alcheni

Idratazione diretta con acidi acquosi
oppure con metodi indiretti più blandi:



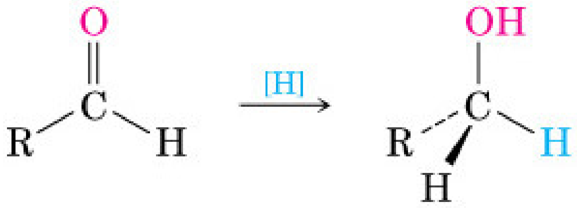
Alcoli: preparazione

Riduzione di composti carbonilici

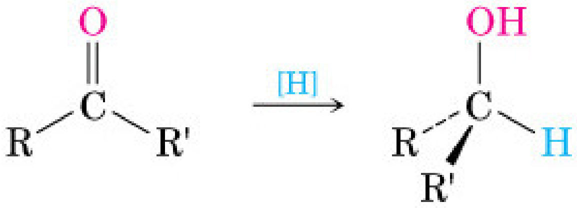


Composto carbonilico **Alcol**

dove [H] indica un generico agente riducente



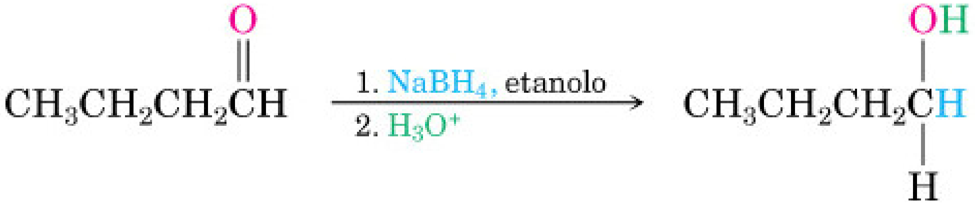
Aldeide **Alcol primario**



Chetone **Alcol secondario**

Alcoli: preparazione

Riduzione di una aldeide

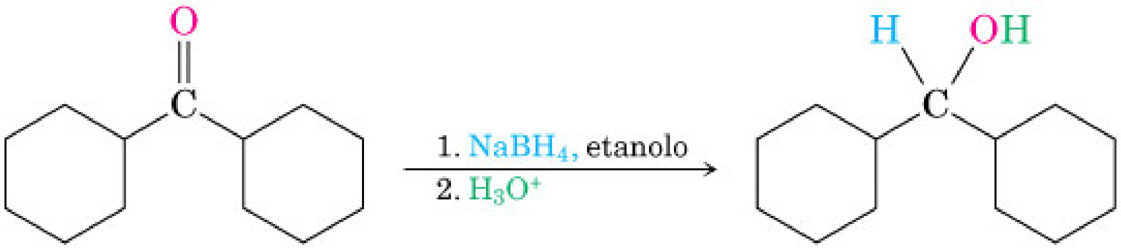


$$\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{CH_3CH_2CH_2CH}} \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaBH_4,\ \text{etanolo}} CH_3CH_2CH_2\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}H$$

Butanale

1-Butanolo (85%)
(alcol 1°)

Riduzione di un chetone

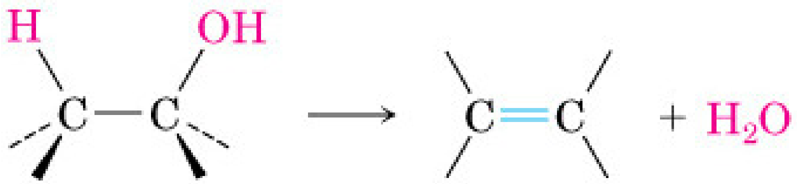


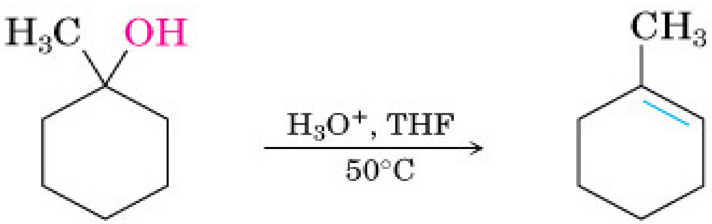
Dicicloesilchetone

Dicicloesilmetanolo (88%)
(alcol 2°)

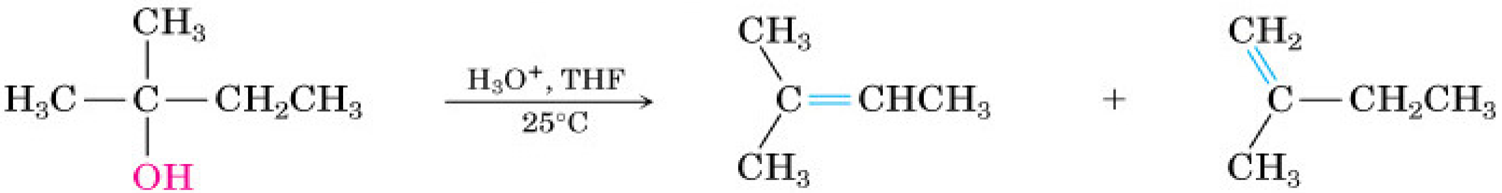
Alcoli: disidratazione

Reazione di disidratazione





1-Metilcicloesanolo **1-Metilcicloesene (91%)**

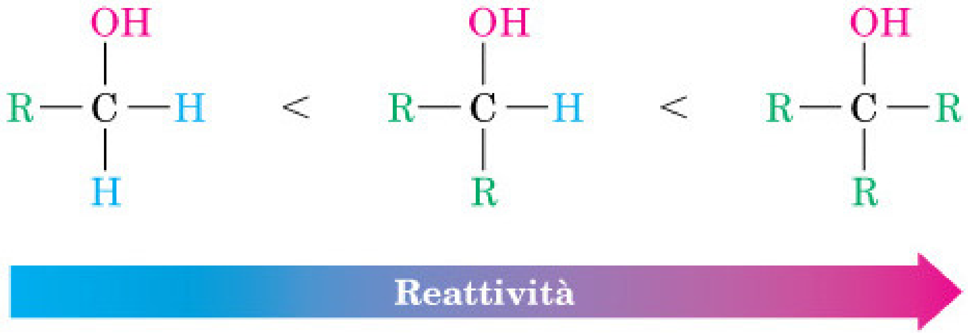


2-Metil-2-butanolo

2-Metil-2-butene
(alchene trisostituito)
Prodotto principale

2-Metil-1-butene
(alchene disostituito)
Prodotto secondario

Alcoli: disidratazione

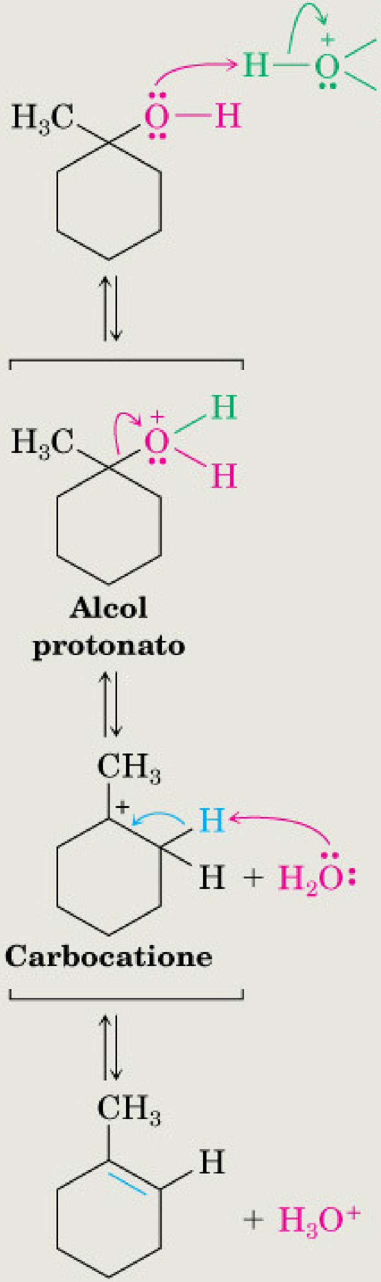


$$R{-}CH_2{-}OH < R_2CH{-}OH < R_3C{-}OH$$

Alcoli secondari e primari richiedono
condizioni più drastiche

Alcoli: disidratazione

MECCANISMO:
Disidratazione acido-catalizzata di un alcol per formare un alchene. Il processo coinvolto è una reazione di tipo E1 e prevede l'intervento di un carbocatione intermedio.



Due elettroni dell'atomo di ossigeno si legano all'H^+, a dare un alcol protonato.

Il legame carbonio-ossigeno si rompe ed i due elettroni del legame rimangono sull'ossigeno, generando un carbocatione intermedio.

I due elettroni appartenenti ad un legame carbonio-idrogeno adiacente danno luogo al legame π dell'alchene, con eliminazione di un H^+ (un protone).

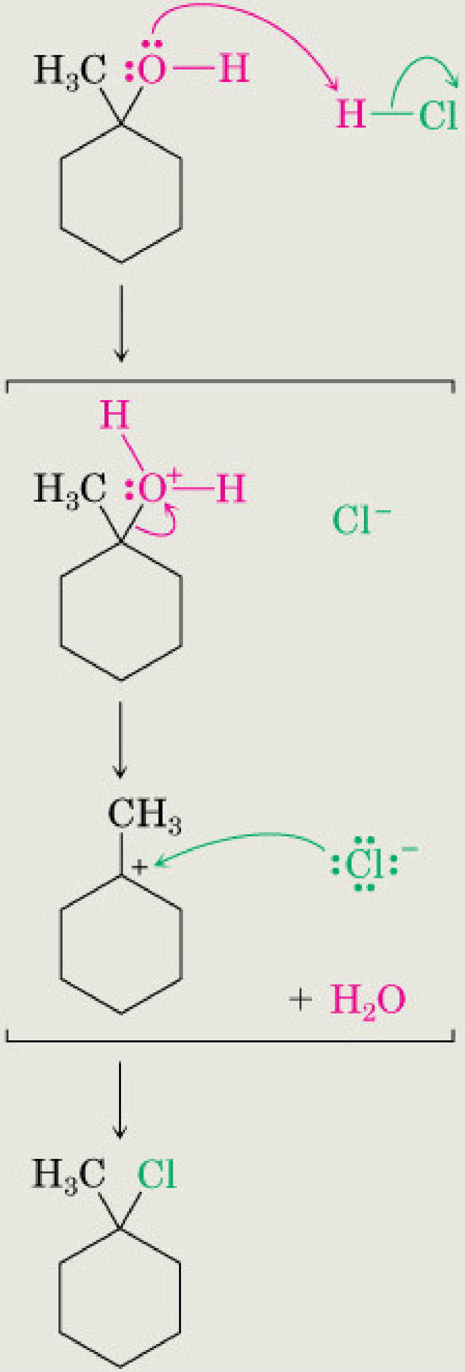
Si forma l'alchene più stabile

ovvero più sostituito

Alcoli: formazione di alogenuri alchilici

MECCANISMO:
La reazione di un alcol terziario con HCl per dare un cloruro alchilico terziario. Inizialmente l'alcol viene protonato a dare uno ione ossonio che dà luogo ad una reazione di tipo S_N1.

Terziari più reattivi

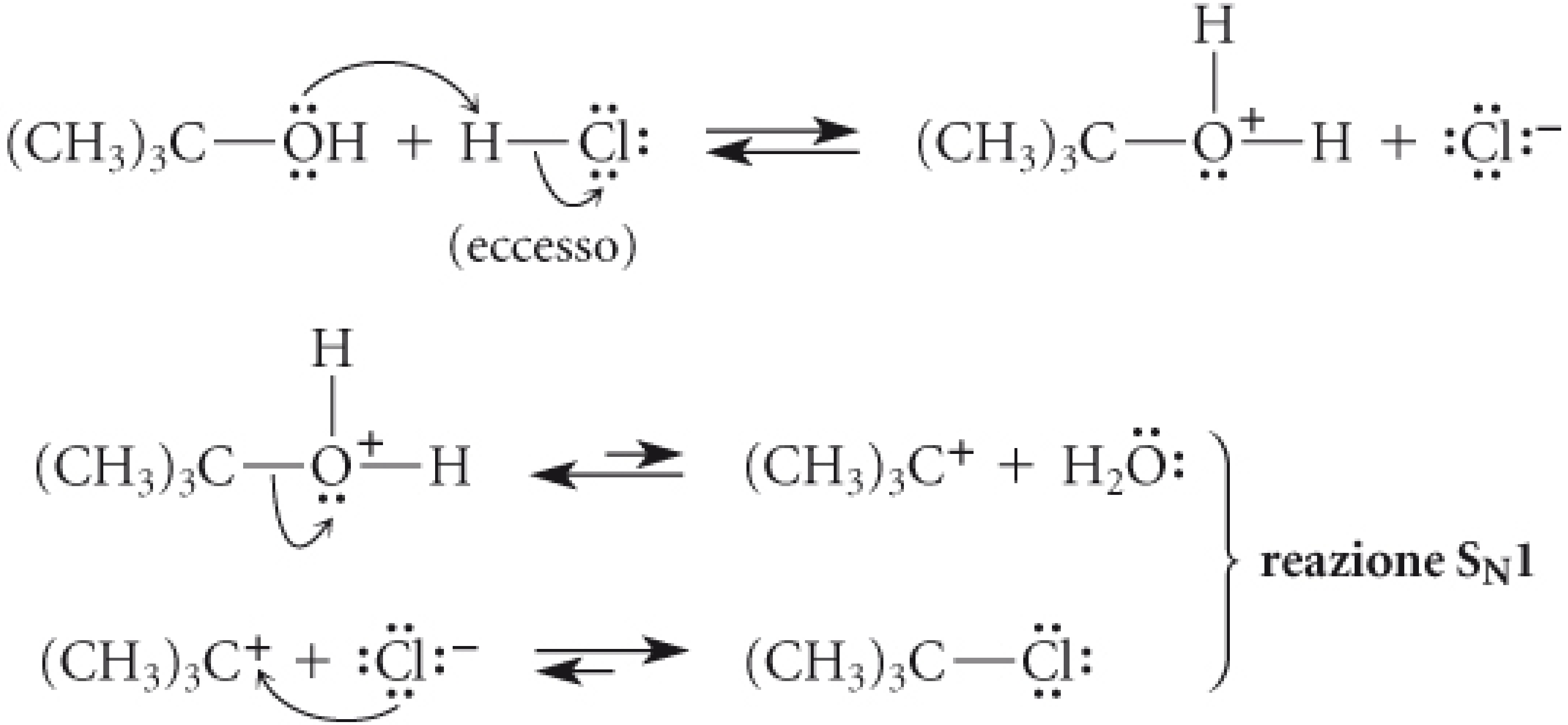


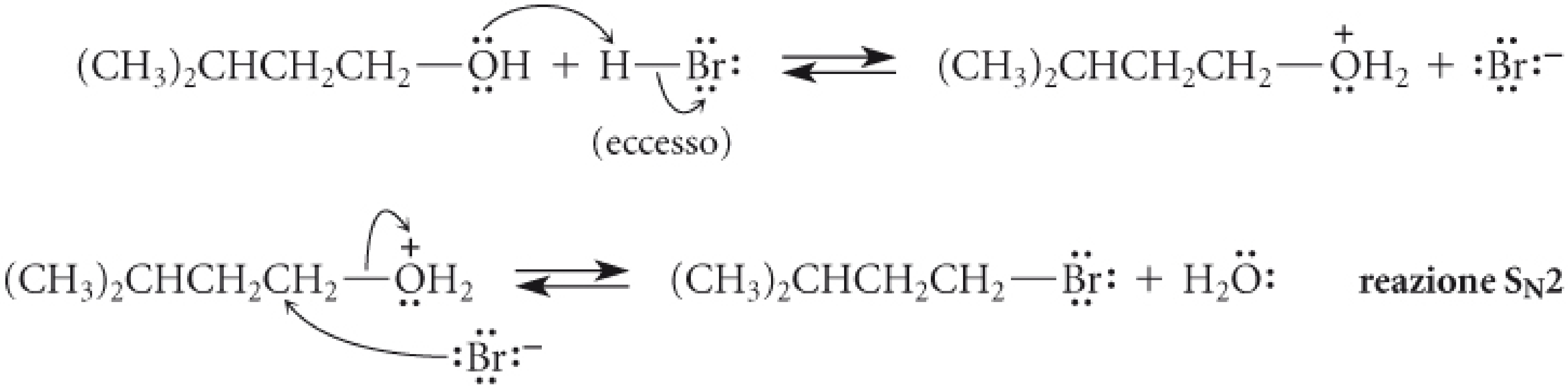
La protonazione dell'ossigeno alcolico per reazione con HCl genera uno ione ossonio che dà quindi luogo ad una reazione S_N1.

La perdita spontanea di acqua conduce ad un carbocatione intermedio...

...che reagisce con lo ione cloruro per dare il cloruro alchilico quale prodotto della reazione.

Alcoli: formazione di alogenuri alchilici

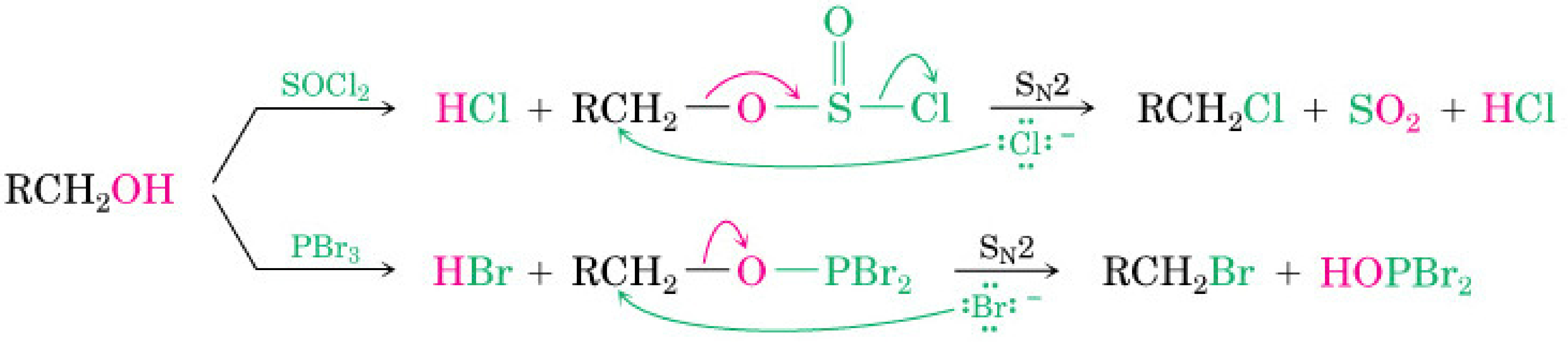




Alcoli: formazione di alogenuri alchilici

Alcoli secondari e primari richiedono condizioni più drastiche, oppure la catalisi per migliorare la natura del gruppo uscente

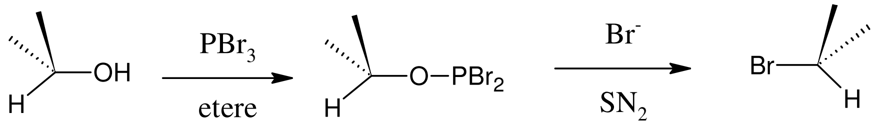
clorosolfito

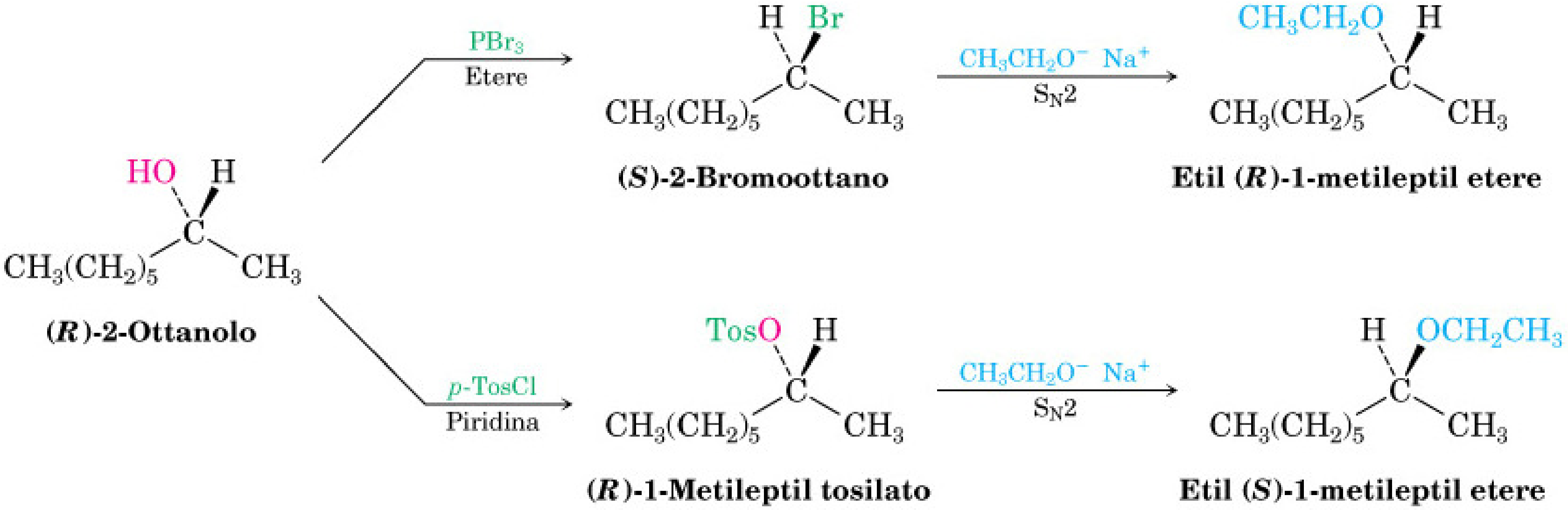


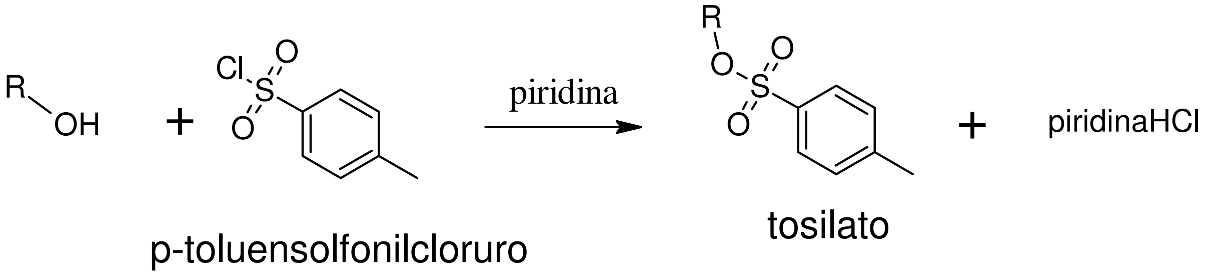
dibromofosfito

Alcoli: formazione di alogenuri alchilici

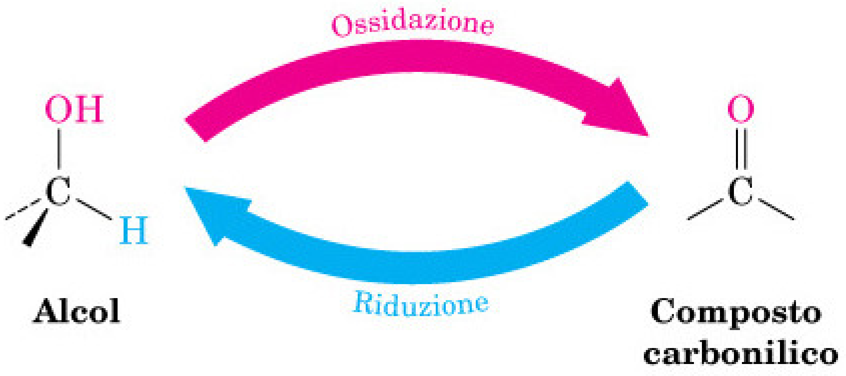
Conseguenze stereochimiche delle reazioni di tipo S_N2 applicate a derivati del (R)-2-ottanolo. La sostituzione attraverso l'alogenuro alchilico conduce ad un prodotto avente la stessa configurazione dell'alcol di partenza. La reazione di sostituzione condotta sul corrispondente tosilato fornisce un prodotto avente configurazione opposta rispetto a quella dell'alcol di partenza.



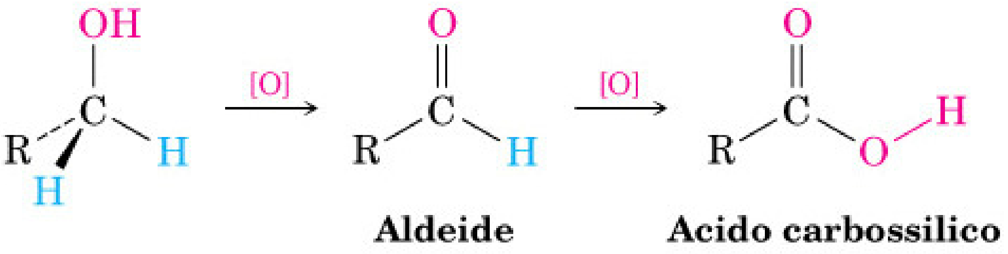




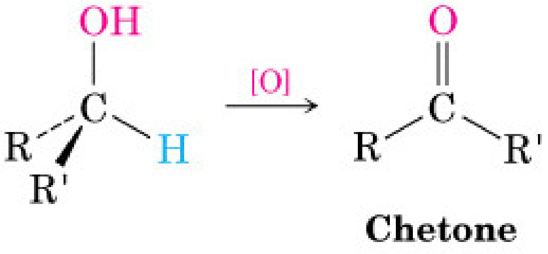
Alcoli: ossidazione



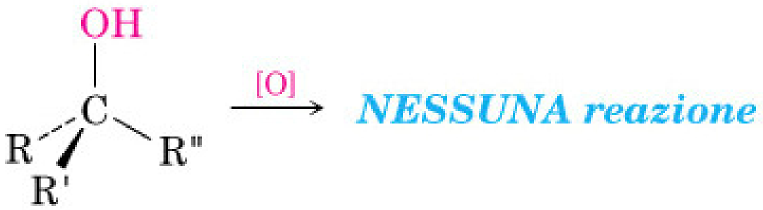
Alcol primario



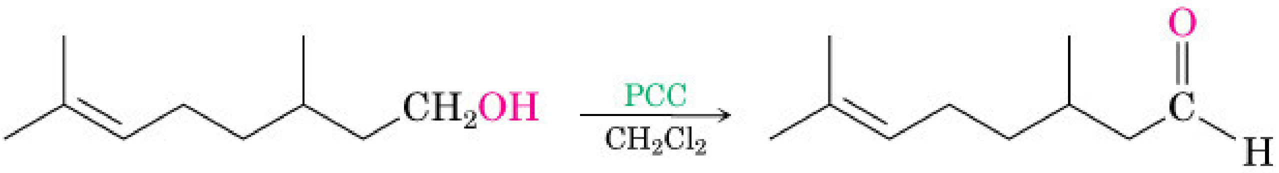
Alcol secondario



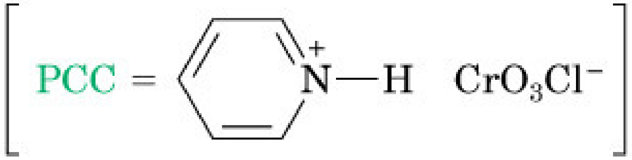
Alcol terziario



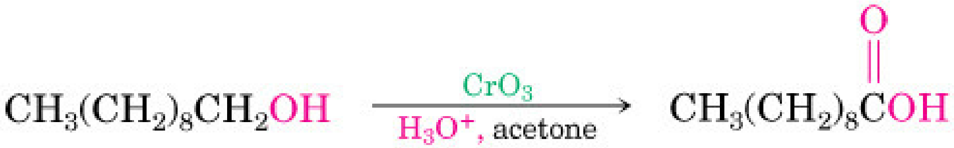
Alcoli: ossidazione



Citronellolo (dall'olio di rose) **Citronellale (82%)**



ossidante blando



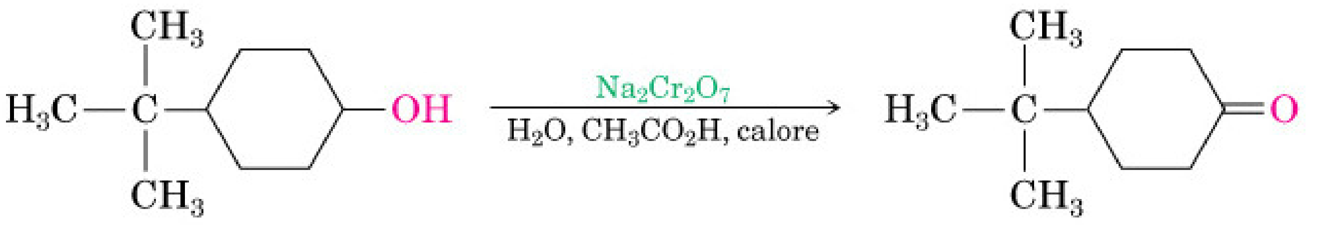
$$CH_3(CH_2)_8CH_2OH \xrightarrow[H_3O^+,\ \text{acetone}]{CrO_3} CH_3(CH_2)_8\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH$$

1-Decanolo **Acido decanoico (93%)**

ossidante forte

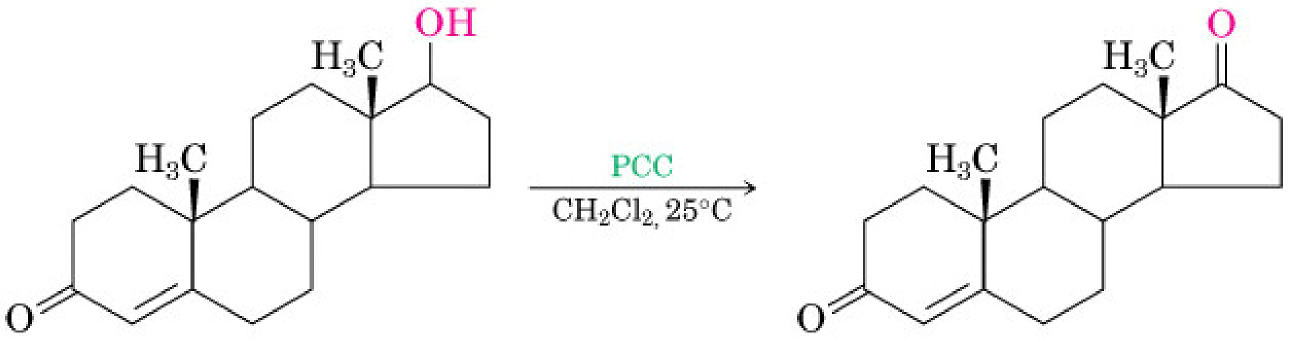
Alcoli: ossidazione

Facile ossidazione di alcoli secondari a chetoni



4-*tert*-Butilcicloesanolo **4-*tert*-Butilcicloesanone (91%)**

Se l’alcol è più delicato occorrono condizioni blande

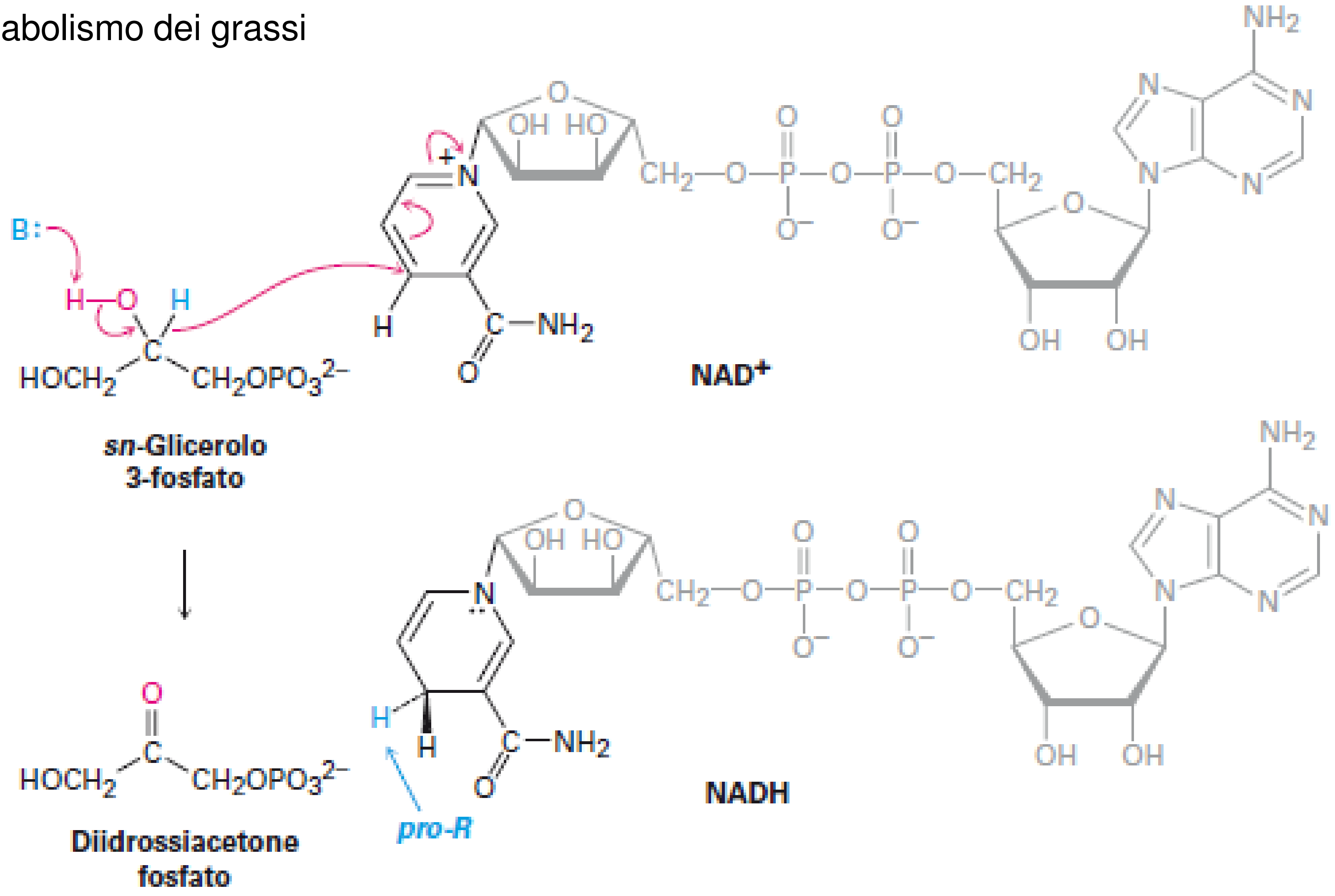


Testosterone
(ormone steroideo sessuale maschile)

4-Androsten-3,17-dione (82%)

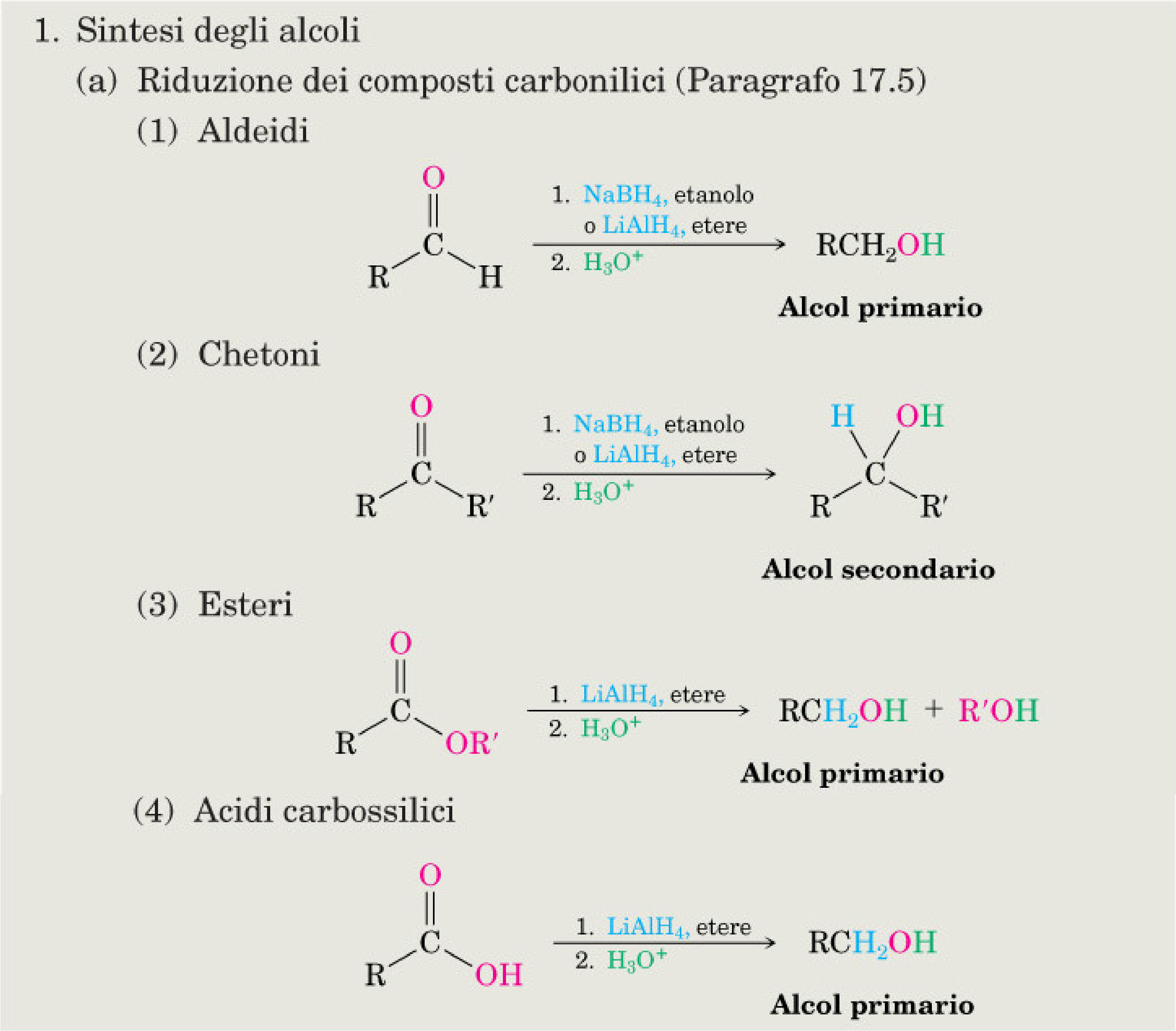
Alcoli: ossidazione

metabolismo dei grassi



Ossidazione biologica di un alcol (*sn*-glicerolo 3-fosfato) a dare un chetone (diidrossiacetone fosfato). Questo meccanismo è l'esatto opposto della riduzione dei chetoni, mostrata in precedenza in Figura 17.4.

Alcoli: sommario



1. Sintesi degli alcoli
   (a) Riduzione dei composti carbonilici (Paragrafo 17.5)
      (1) Aldeidi

$$RCHO \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaBH_4,\ \text{etanolo}\ \text{o}\ LiAlH_4,\ \text{etere}} RCH_2OH$$

Alcol primario

      (2) Chetoni

$$RCOR' \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaBH_4,\ \text{etanolo}\ \text{o}\ LiAlH_4,\ \text{etere}} RCH(OH)R'$$

Alcol secondario

      (3) Esteri

$$RCOOR' \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4,\ \text{etere}} RCH_2OH + R'OH$$

Alcol primario

      (4) Acidi carbossilici

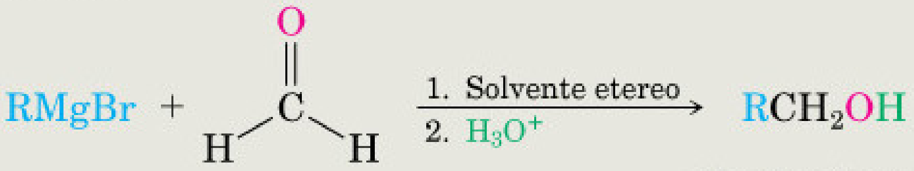
$$RCOOH \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4,\ \text{etere}} RCH_2OH$$

Alcol primario

Alcoli: sommario

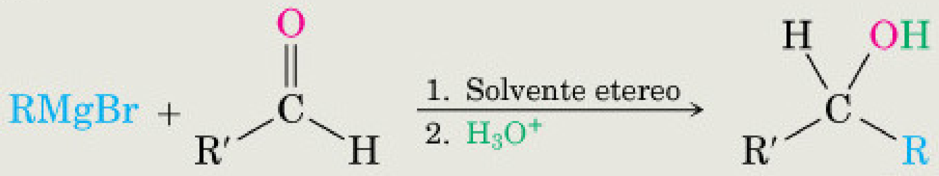
(b) Addizione di reattivi di Grignard ai composti carbonilici (Paragrafo 17.6)

(1) Formaldeide



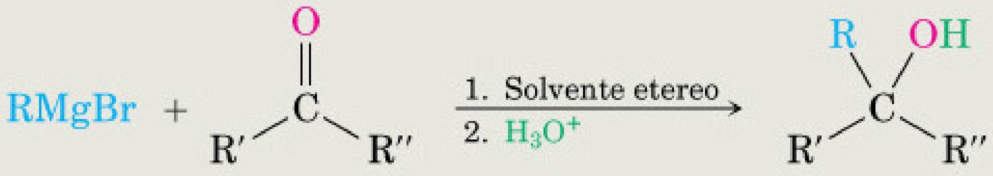
Alcol primario

(2) Aldeidi



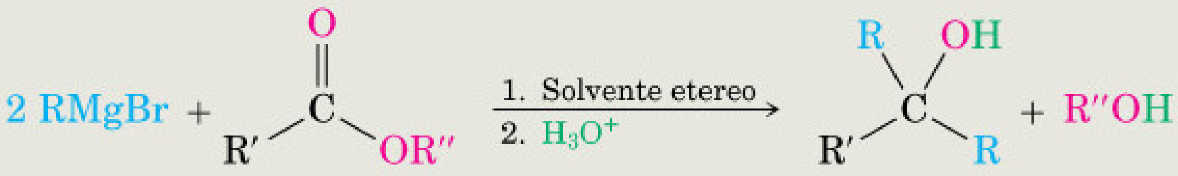
Alcol secondario

(3) Chetoni



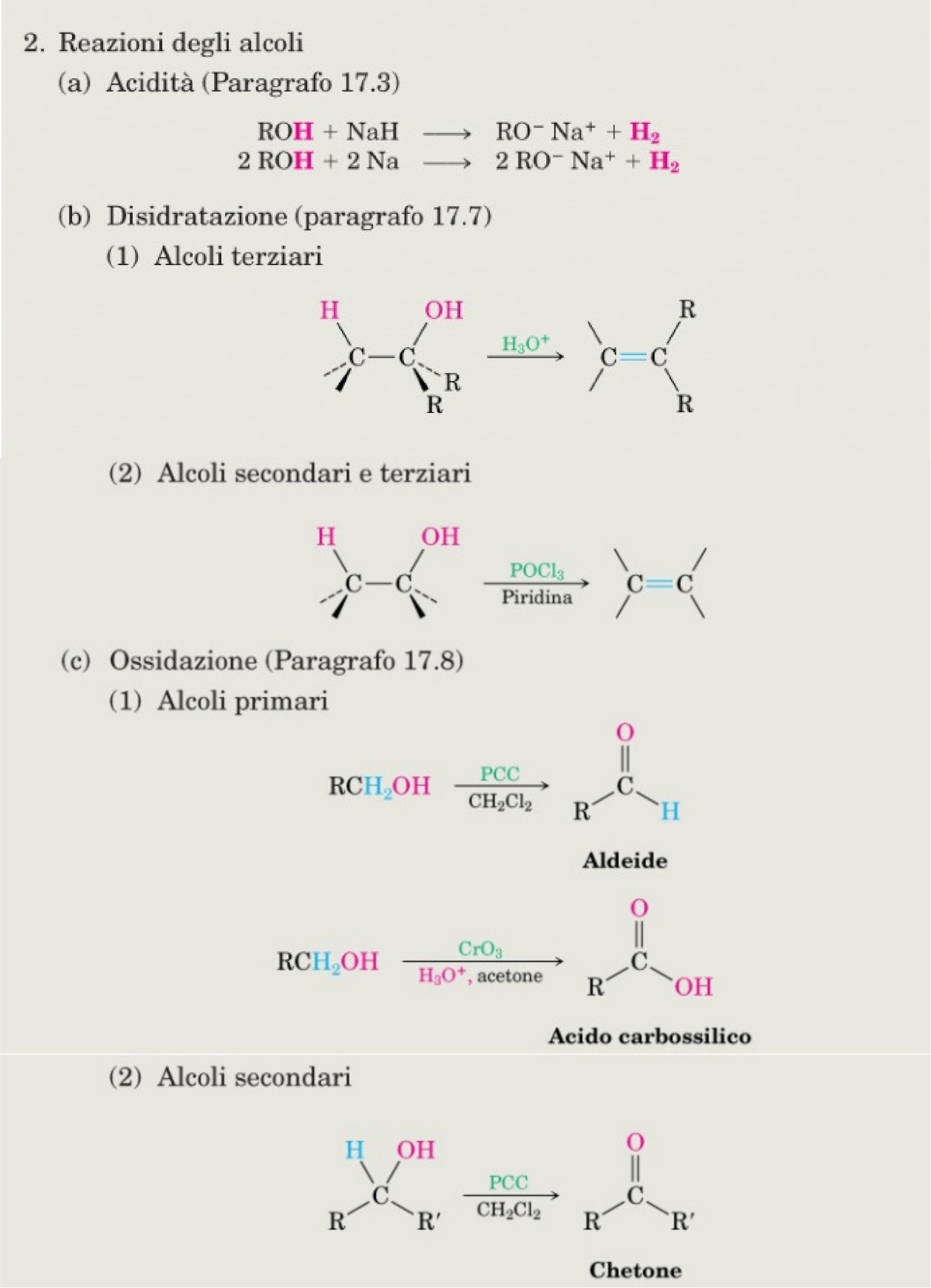
Alcol terziario

(4) Esteri



Alcol terziario

Alcoli: sommario



2. Reazioni degli alcoli

(a) Acidità (Paragrafo 17.3)

$$ROH + NaH \longrightarrow RO^- Na^+ + H_2$$
$$2\,ROH + 2\,Na \longrightarrow 2\,RO^- Na^+ + H_2$$

(b) Disidratazione (paragrafo 17.7)

(1) Alcoli terziari

$\xrightarrow{H_3O^+}$

(2) Alcoli secondari e terziari

$\xrightarrow[\text{Piridina}]{POCl_3}$

(c) Ossidazione (Paragrafo 17.8)

(1) Alcoli primari

$RCH_2OH \xrightarrow[CH_2Cl_2]{PCC}$

Aldeide

$RCH_2OH \xrightarrow[H_3O^+,\ \text{acetone}]{CrO_3}$

Acido carbossilico

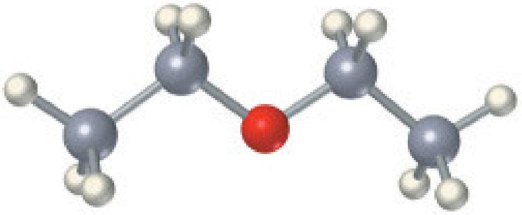
(2) Alcoli secondari

$\xrightarrow[CH_2Cl_2]{PCC}$

Chetone

Eteri, tioli e solfuri

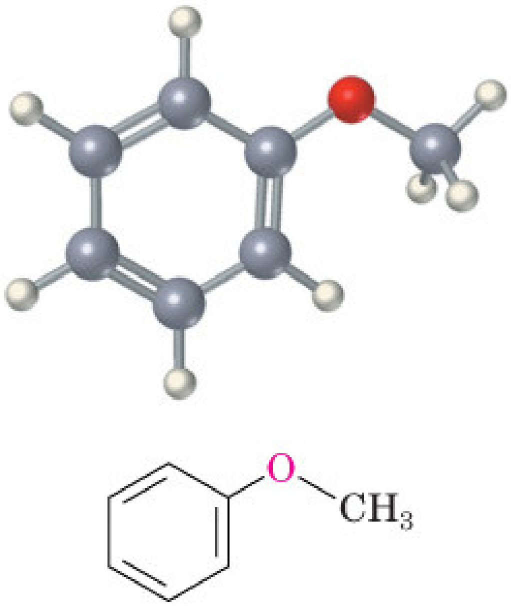
Eteri: due gruppi organici legati allo stesso atomo di ossigeno



$CH_3CH_2—O—CH_2CH_3$

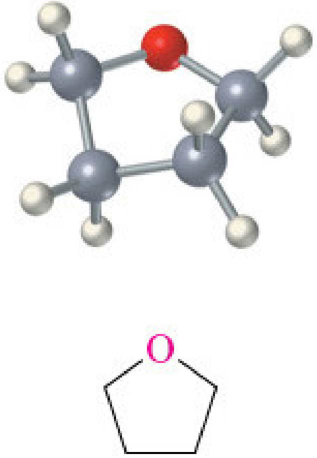
Dietil etere

Anestetico
e solvente



Anisolo
(Fenil metil etere)

Industria profumi



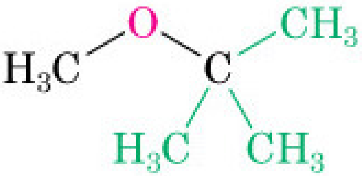
Tetraidrofurano
(etere ciclico)

solvente

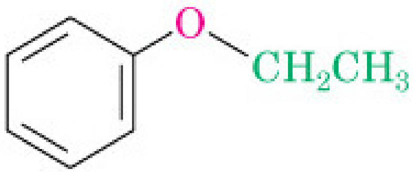
Stabili, poco reattivi, ma possono dar luogo a perossidi che sono esplosivi

Eteri: nomenclatura

Composti semplici: alchil1-alchil2-etere

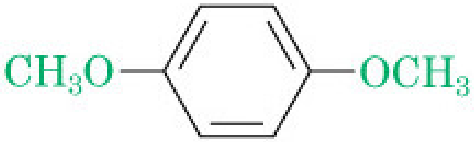


tert-Butil metil etere

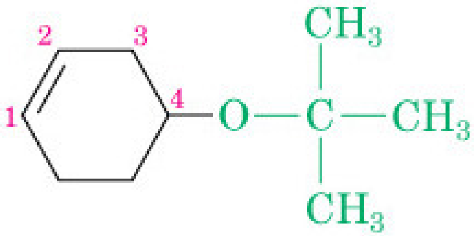


Etil fenil etere

In presenza di altri gruppi funzionali si denominano come sostituenti alcossilici

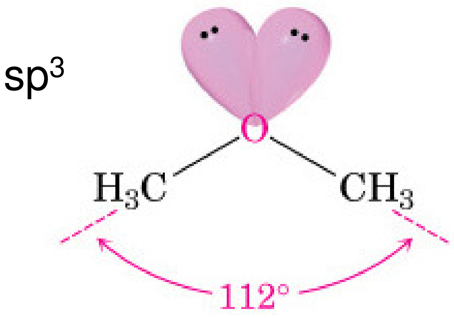


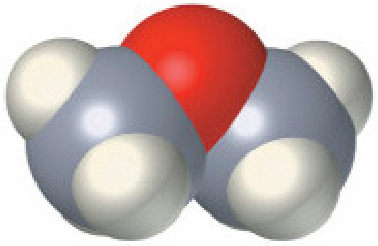
_p_-Dimetossi benzene

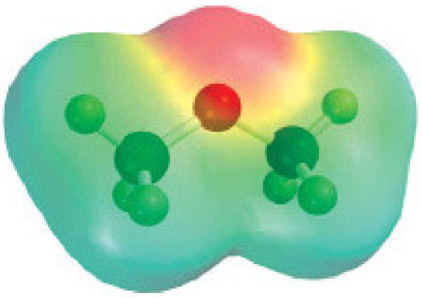


4-_tert_-Butossi-1-cicloesene

Eteri: proprietà

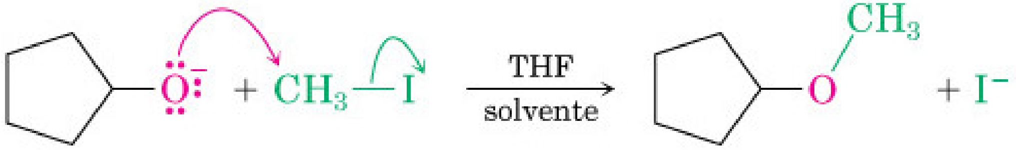






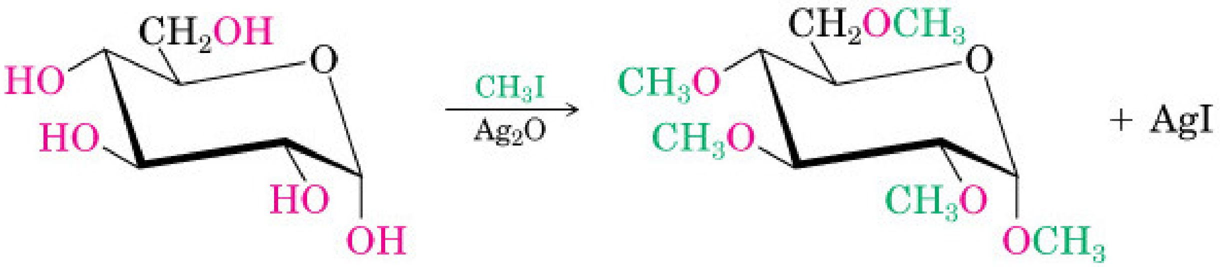
Hanno momento dipolare e perciò punti di ebollizione più alti dei rispettivi alcani

Eteri: preparazione



Ione ciclopentossido

Ciclopentil metil etere
(74%)



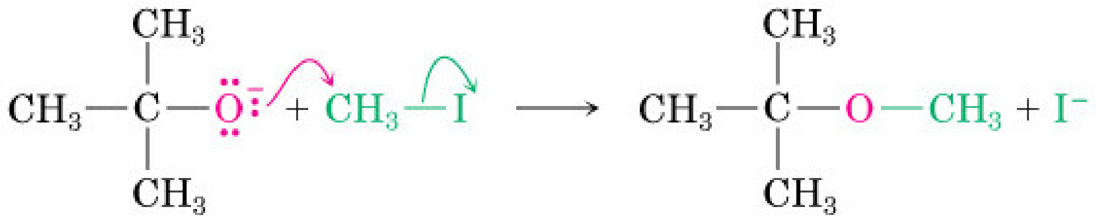
α-D-Glucosio

α-D-Glucosio pentametil etere
(85%)

Eteri: preparazione

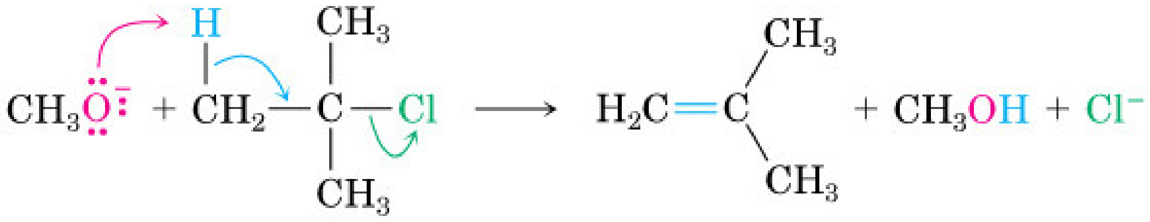
Alcossido sostituito con alogenuro poco sostituito

Reazione S_N2



Ione *tert*-butossido **Iodometano** ***tert*-Butil metil etere**

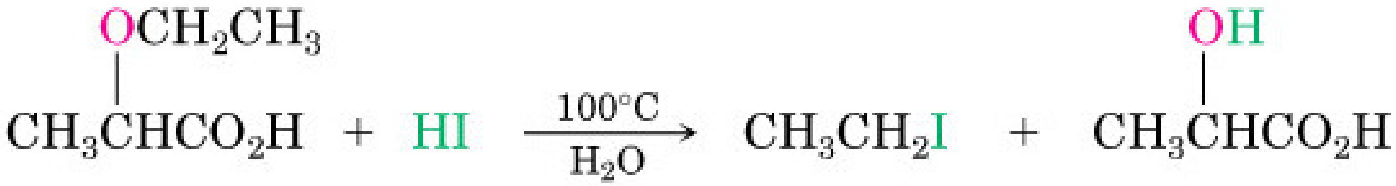
Reazione E2



Ione metossido **2-Cloro-2-metilpropano** **2-Metilpropene**

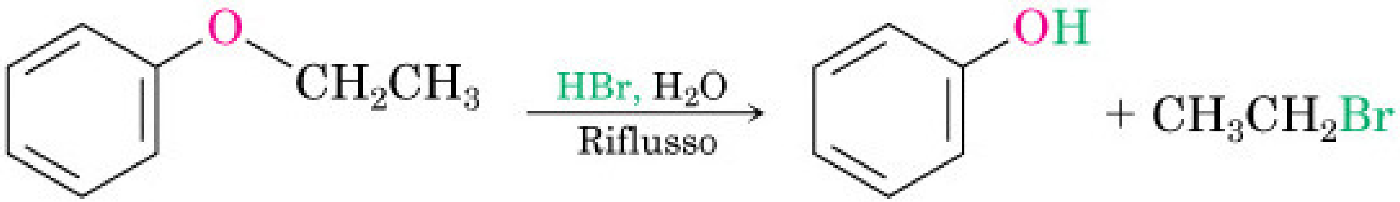
Eteri: reattività

Subiscono scissione ad opera di acidi forti



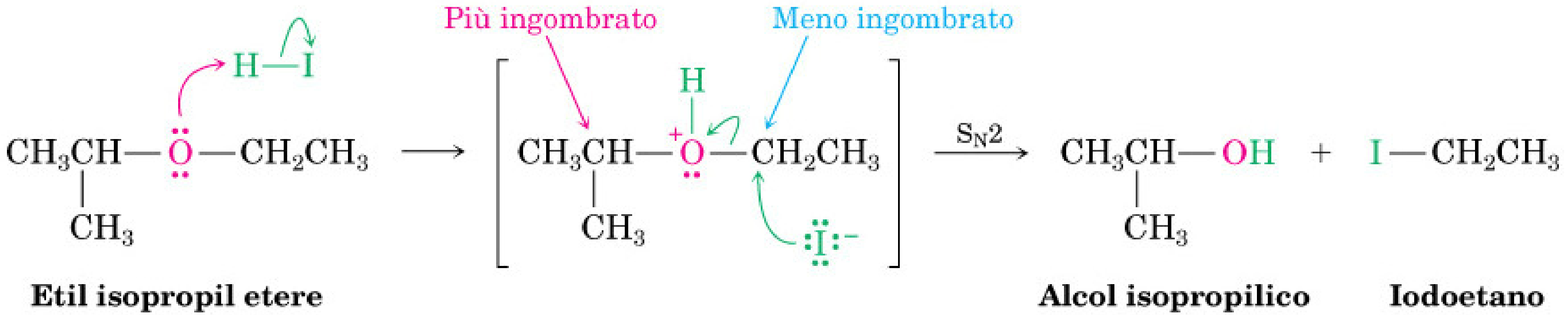
$$CH_3\overset{OCH_2CH_3}{\overset{|}{C}}HCO_2H + HI \xrightarrow[H_2O]{100^\circ C} CH_3CH_2I + CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCO_2H$$

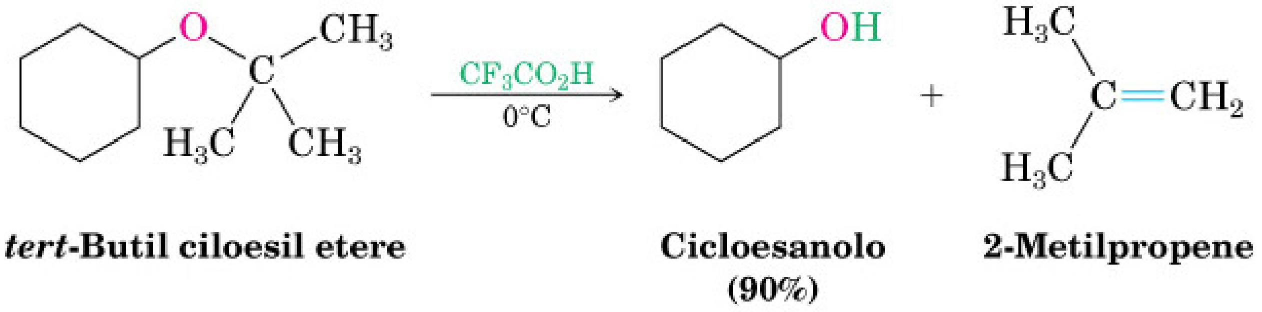
Acido 2-etossipropanoico **Iodoetano** **Acido lattico**



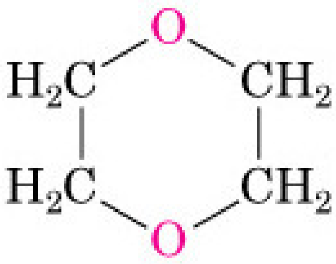
Etil fenil etere **Fenolo** **Bromoetano**

Eteri: reattività

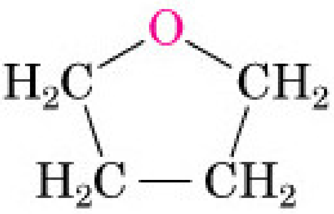




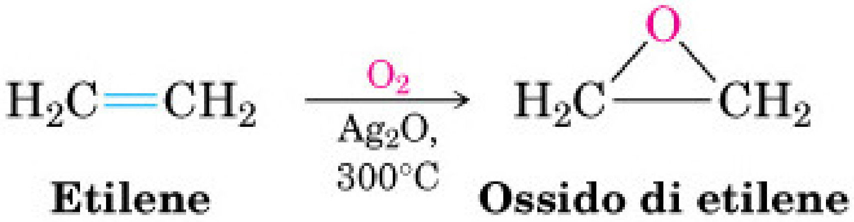
Eteri ciclici: epossidi



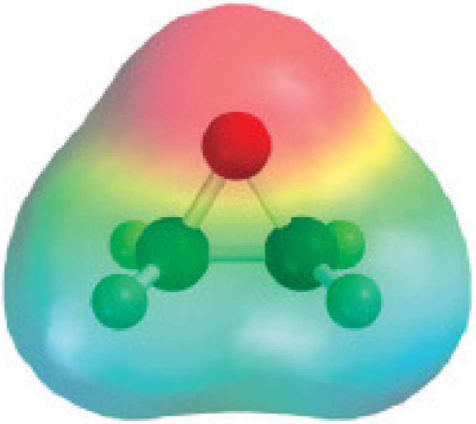
1,4-Diossano



Tetraidrofurano

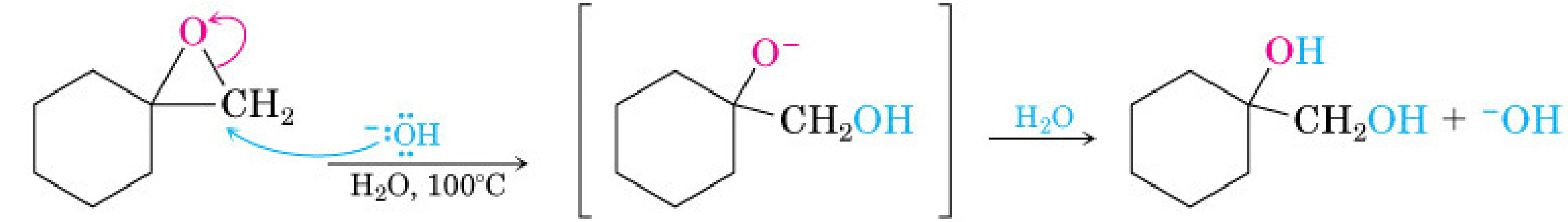


Etilene **Ossido di etilene**



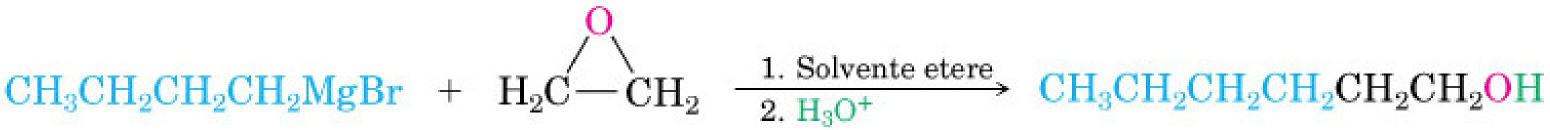
Eteri ciclici: epossidi

Apertura degli epossidi catalizzata da basi



Metilencicloesano ossido

1-Idrossimetil-cicloesanolo (70%)

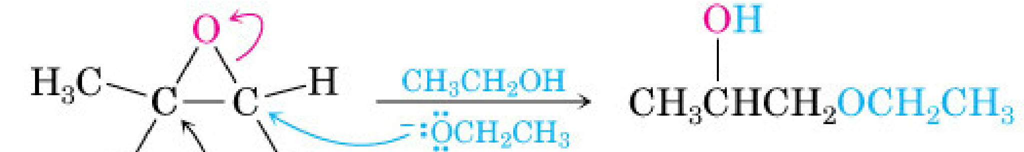


$$CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr + H_2C\overset{O}{\text{—}}CH_2 \xrightarrow[\text{2. } H_3O^+]{\text{1. Solvente etere}} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$$

Butilmagnesio bromuro

Ossido di etilene

1-Esanolo (62%)

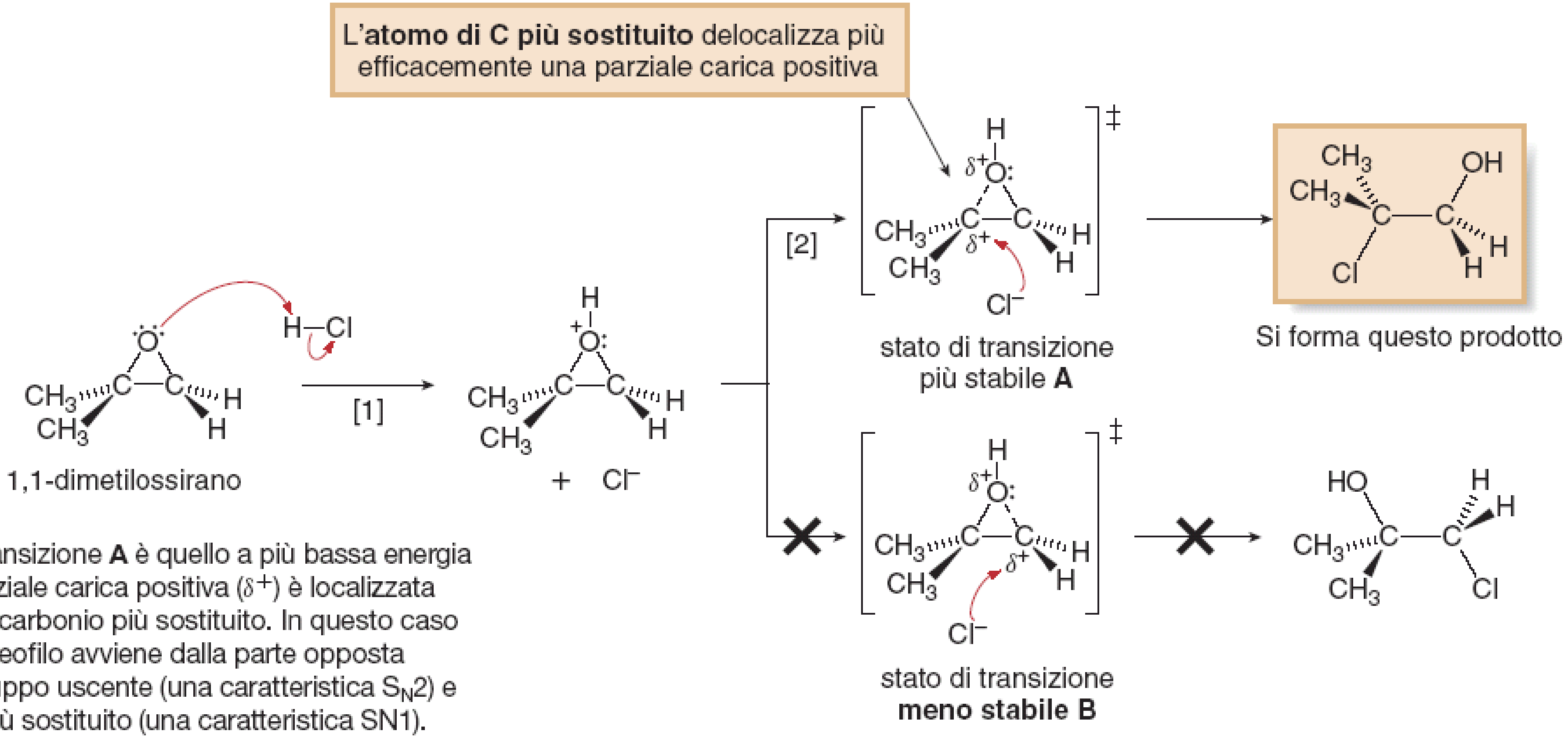


Nessun attacco qui (2°)

1-Etossi-2-propanolo (83%)

Eteri ciclici: epossidi

Apertura di epossidi asimmetrici con HCl



L'atomo di C più sostituito delocalizza più efficacemente una parziale carica positiva

1,1-dimetilossirano

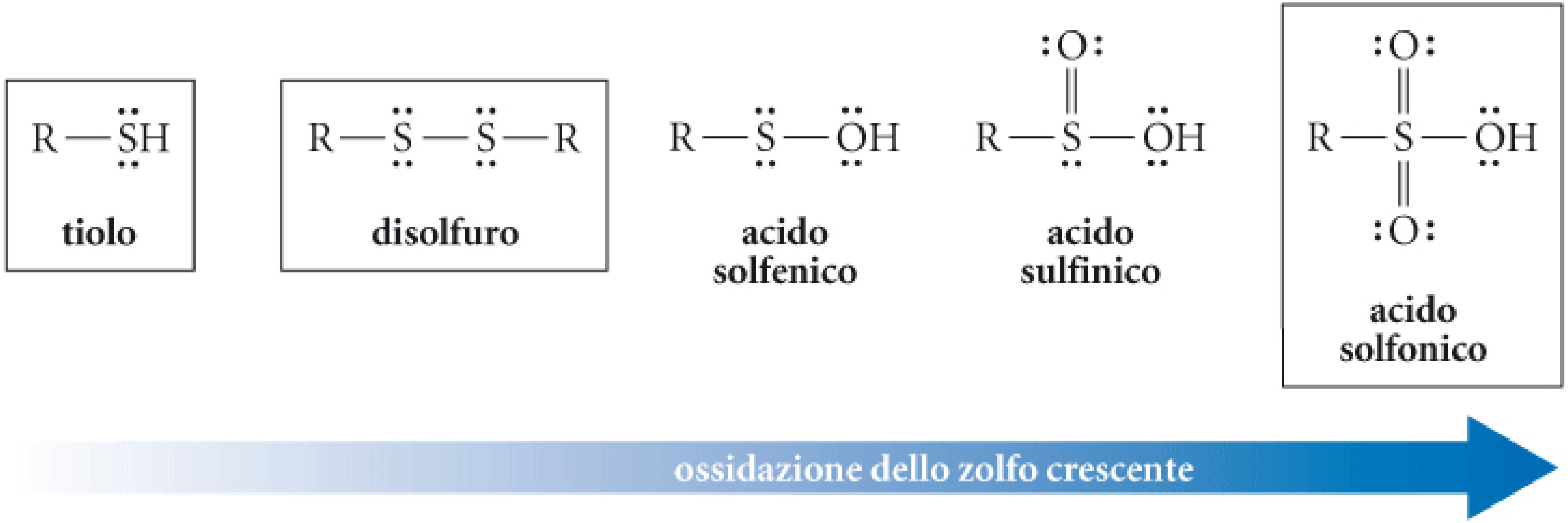
stato di transizione più stabile **A**

Si forma questo prodotto

stato di transizione **meno stabile B**

- Lo stato di transizione **A** è quello a più bassa energia perché la parziale carica positiva ($\delta+$) è localizzata sull'atomo di carbonio più sostituito. In questo caso l'attacco nucleofilo avviene dalla parte opposta rispetto al gruppo uscente (una caratteristica S_N2) e al carbonio più sostituito (una caratteristica SN1).

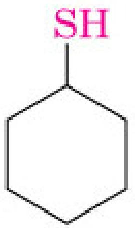
Tioli e solfuri



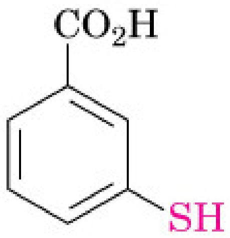
Tioli e solfuri

CH_3CH_2SH

Etantiolo



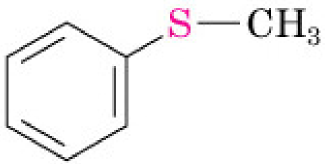
Cicloesantiolo



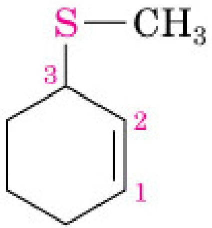
Acido *m*-mercaptobenzoico

$CH_3—S—CH_3$

Dimetil solfuro



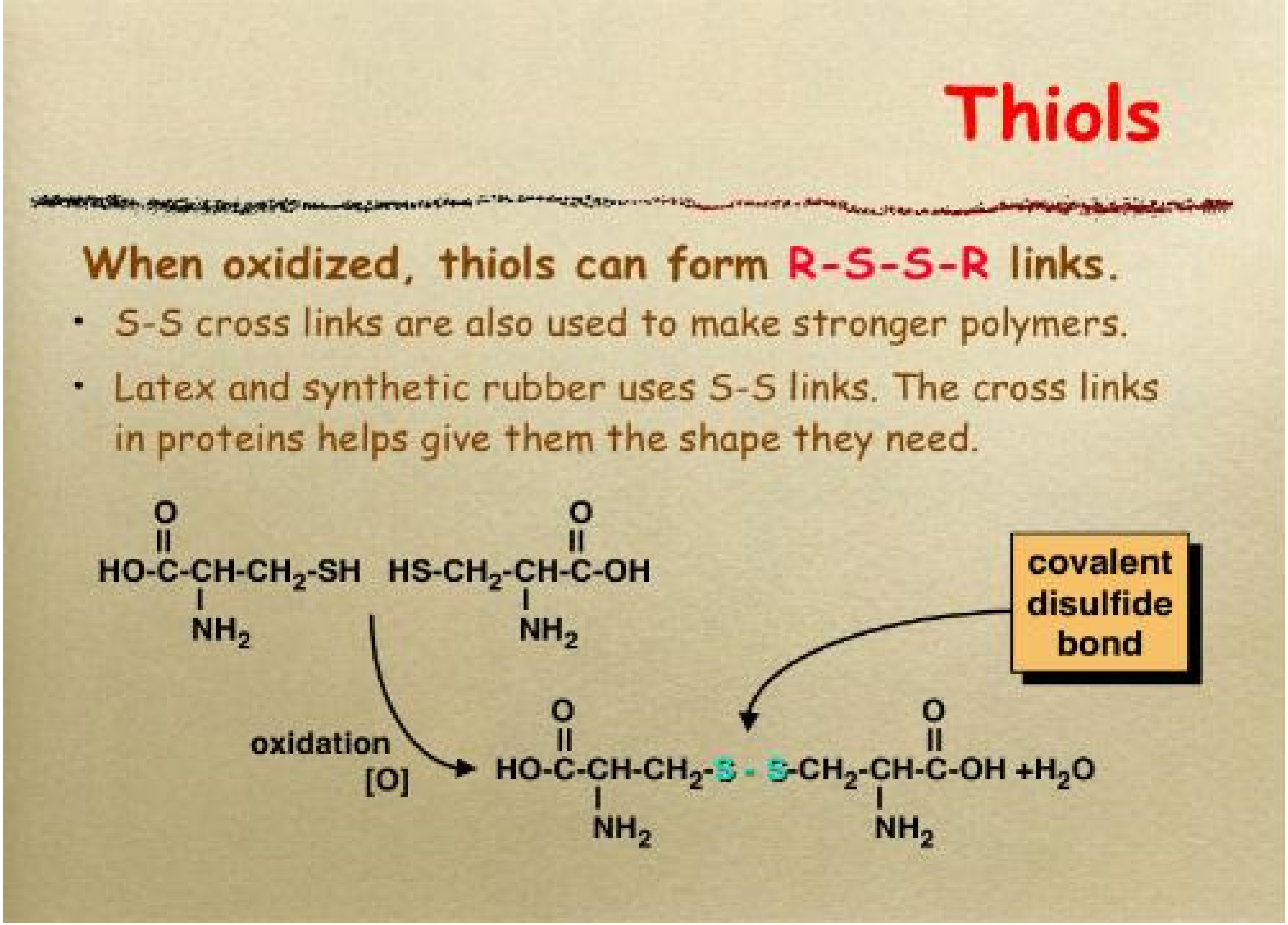
Metil fenil solfuro



3-(Metiltio)cicloesene

One common property

Smell!



Thiols

When oxidized, thiols can form R-S-S-R links.

- S-S cross links are also used to make stronger polymers.
- Latex and synthetic rubber uses S-S links. The cross links in proteins helps give them the shape they need.

$$HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-SH \quad HS-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow[\text{[O]}]{\text{oxidation}} HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-S-S-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H_2O$$

covalent disulfide bond