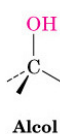


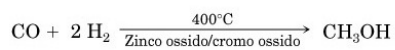
## Alcoli, eteri, tioli, solfuri

### Alcoli

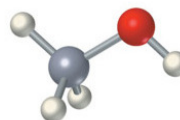
Alcoli:  
gruppo ossidrilico legato ad un  
carbonio saturo



### Metanolo



Sintesi industriale

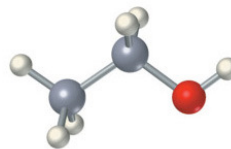
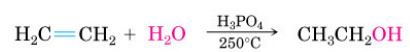


Tossico per l'uomo (<15mL cecità; 100-250mL morte)

Usato come solvente e materiale di partenza per numerosi composti

## Alcoli

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

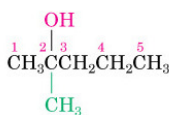


Sintesi industriale

Usato come solvente o intermedio in reazioni chimiche

## Alcoli: nomenclatura

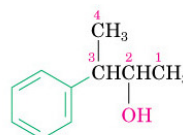
alcano -> alcanolo



**2-Metil-2-pentanol**

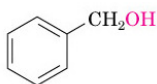


**cis-1,4-Cicloesandiol**



**3-Fenil-2-butanol**

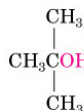
Nomi comuni di alcoli semplici



**Alcol benzilico**  
(Fenil metanolo)



**Alcol allilico**  
(2-Propen-1-olo)



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

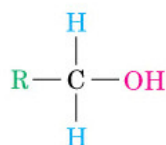


**Glicole etilenico**  
(1,2-Etandiol)

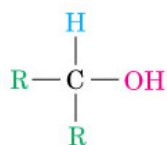


**Glicerolo**  
(1,2,3-Propantriolo)

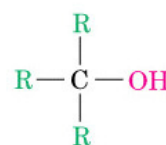
## Alcoli: nomenclatura



Alcol primario (1°)



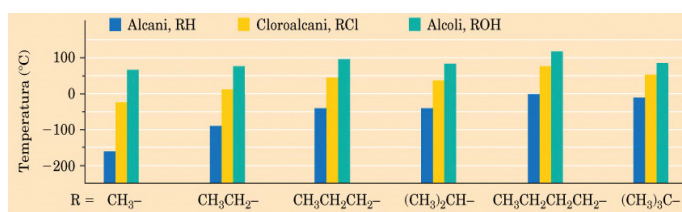
Alcol secondario (2°)



Alcol terziario (3°)

## Alcoli: proprietà

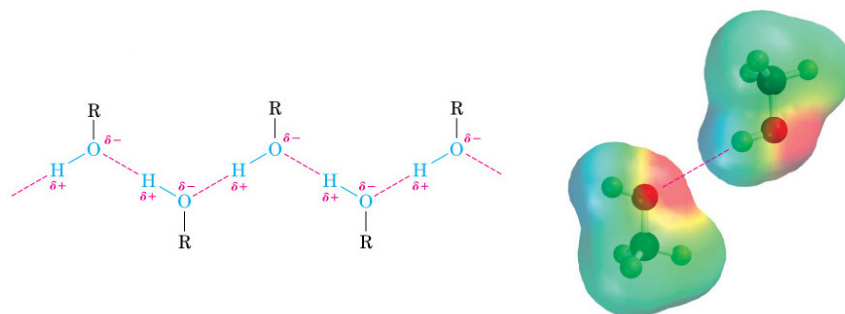
Confronto dei punti di ebollizione di alcuni alcani, cloroalcani ed alcoli. Gli alcoli mostrano generalmente i punti di ebollizione più alti.



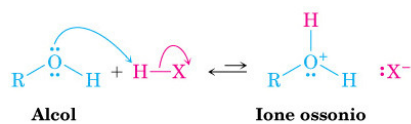
### Alcoli: proprietà

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.

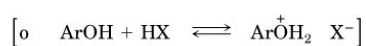
La mappa di potenziale elettrostatico del metanolo mostra chiaramente l'idrogeno del legame O-H polarizzato positivamente (zona blu) e l'ossigeno polarizzato negativamente (zona rossa).



### Alcoli: proprietà acido-base

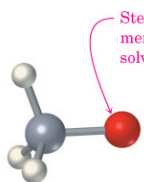
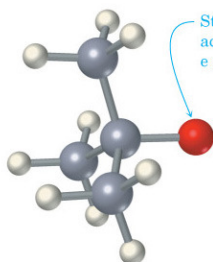


Basi deboli

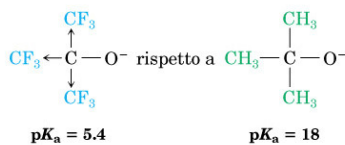


## Alcoli: proprietà acido-base

Fattori che influenzano l'acidità

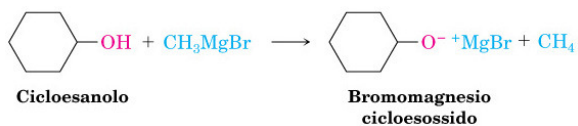
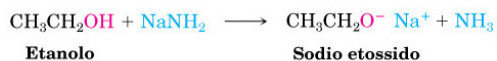
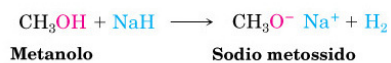
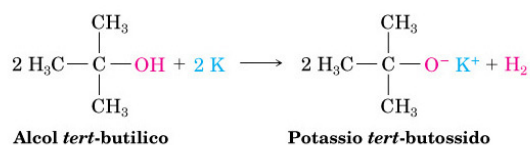
Ione metossido,  $\text{CH}_3\text{O}^-$   
( $\text{p}K_a = 15.54$ )Ione *tert*-butossido,  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$   
( $\text{p}K_a = 18.00$ )

La solvatazione stabilizza gli anioni e aumenta l'acidità

I gruppi elettron-attrattori stabilizzano lo ione alcossido ed abbassano il  $\text{p}K_a$ 

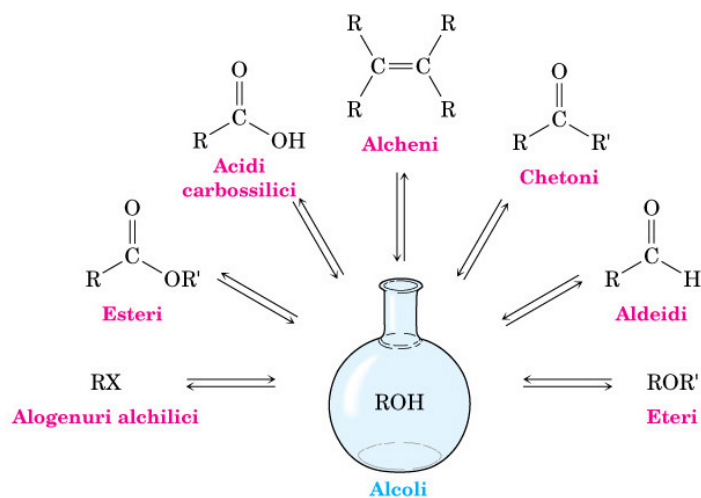
## Alcoli: proprietà acido-base

Essendo acidi deboli, reagiscono solo con basi forti



### Alcoli: preparazione e reattività

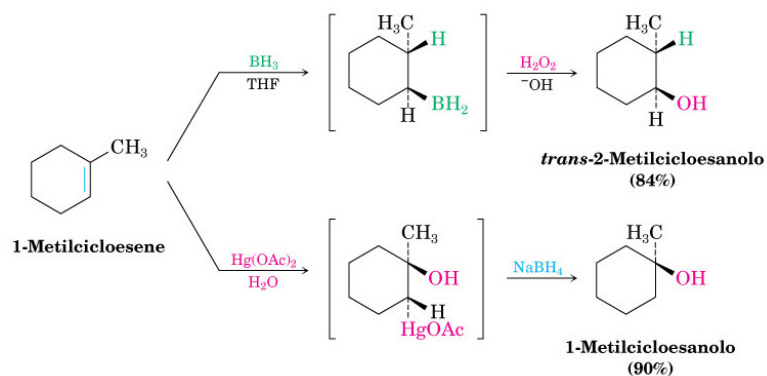
Il ruolo centrale degli alcoli nella chimica organica. Gli alcoli possono essere preparati da, e trasformati in molti composti organici.



### Alcoli: preparazione

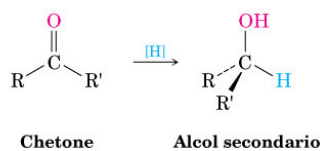
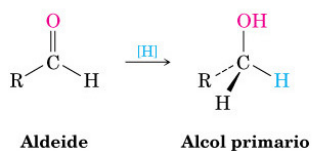
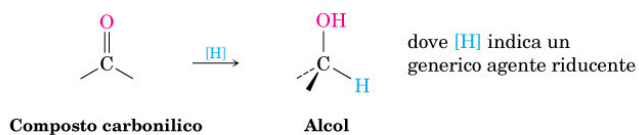
Idratazione degli alcheni

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



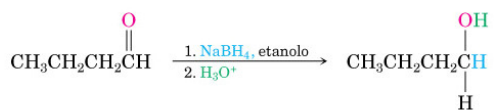
## Alcoli: preparazione

Riduzione di composti carbonilici

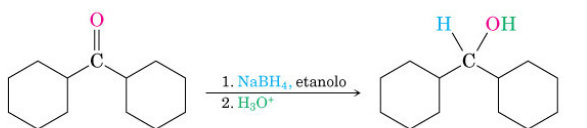


## Alcoli: preparazione

Riduzione di una aldeide

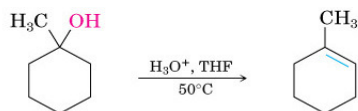
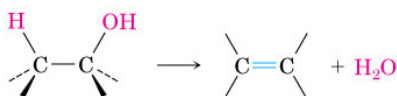
**Butanale****1-Butanolo (85%)**  
(alcol 1°)

Riduzione di un chetone

**Dicicloesilchetone****Dicicloesilmetanolo (88%)**  
(alcol 2°)

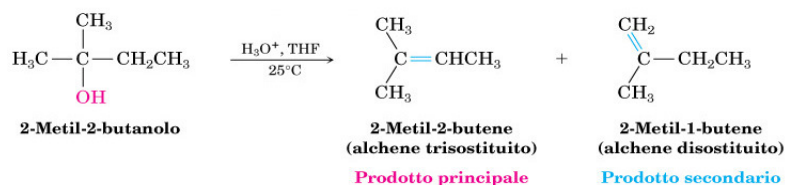
## Alcoli: disidratazione

Reazione di  
disidratazione

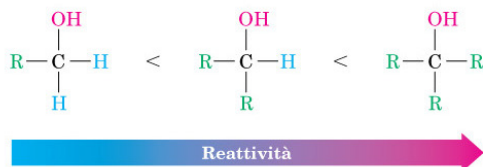


1-Metilcicloesano

1-Metilcicloesene (91%)



## Alcoli: disidratazione



Alcoli secondari e primari richiedono  
condizioni più drastiche



## Alcoli: disidratazione

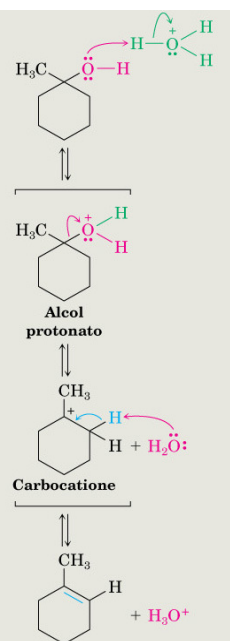
**MECCANISMO:**  
Disidratazione acido-catalizzata di un alcol per formare un alchene. Il processo coinvolto è una reazione di tipo E1 e prevede l'intervento di un carbocatione intermedio.

Si forma l'alchene più stabile  
ovvero più sostituito

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  $\pi$  dell'alchene, con eliminazione di un  $H^+$  (un protone).



## Alcoli: formazione di alogenuri alchilici

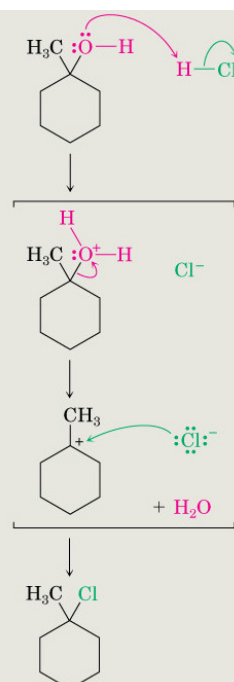
**MECCANISMO:**  
La reazione di un alcol terziario con HCl per dare un cloruro alchilico terziario. Inizialmente l'alcol viene protonato a dare uno ione ossonio che dà luogo ad una reazione di tipo  $S_N1$ .

Terziari più reattivi

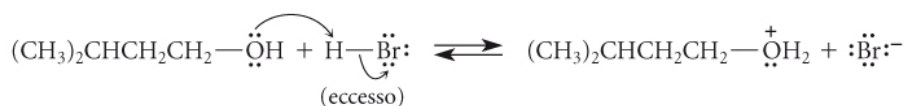
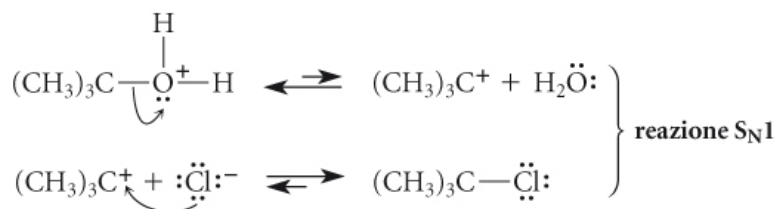
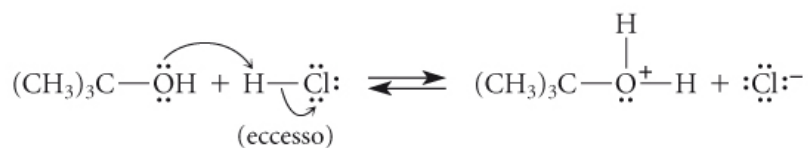
La protonazione dell'ossigeno alcolico per reazione con HCl genera uno ione ossonio che dà quindi luogo ad una reazione  $S_N1$ .

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.

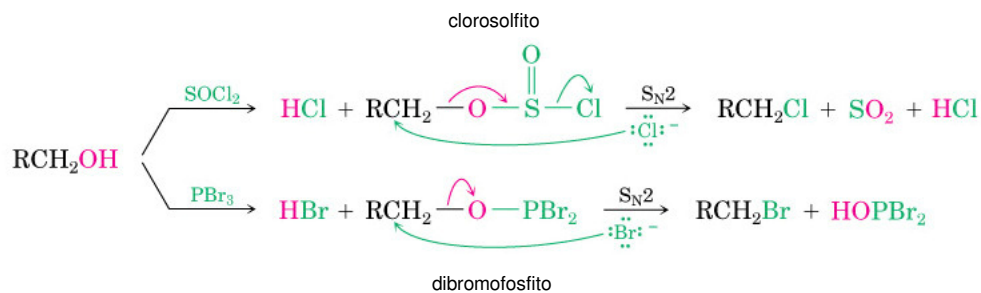


## Alcoli: formazione di alogenuri alchilici



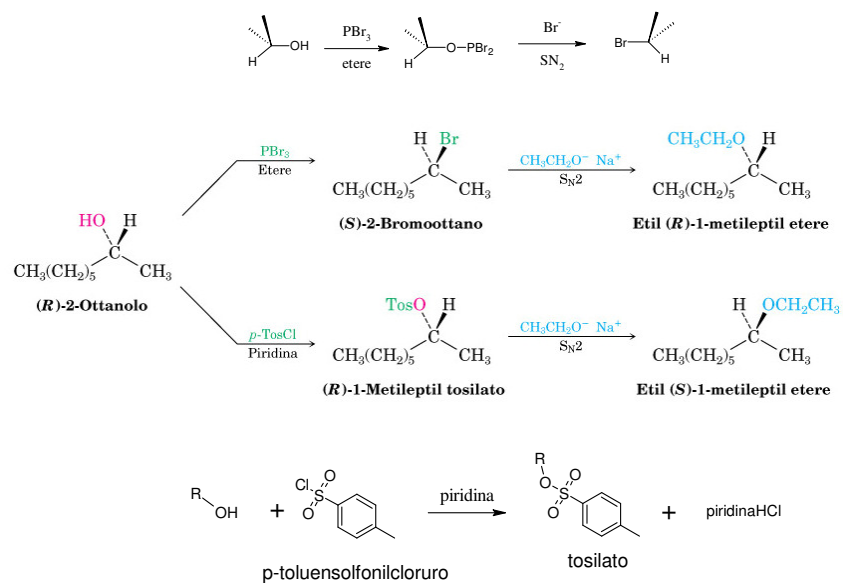
## Alcoli: formazione di alogenuri alchilici

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

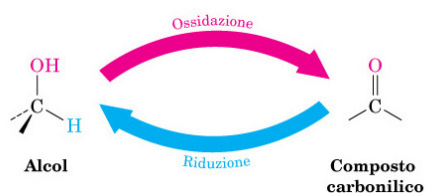


### Alcoli: formazione di alogenuri alchilici

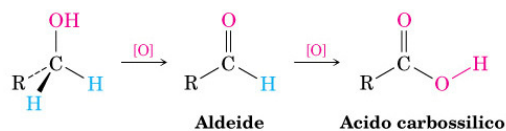
Conseguenze stereochimiche delle reazioni di tipo S<sub>N</sub>2 applicate a derivati del (R)-2-ottanolo. La sostituzione attraverso l'alogenuro alchilico conduce ad un prodotto avente la stessa configurazione dell'alcol di partenza. La reazione di sostituzione condotta sul corrispondente tosilato fornisce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



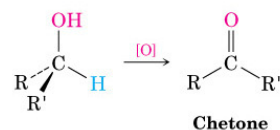
### Alcoli: ossidazione



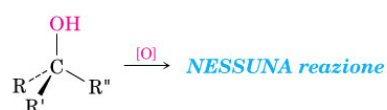
#### Alcol primario



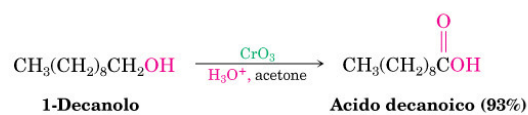
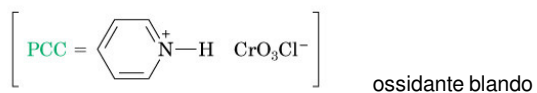
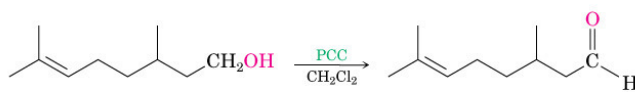
#### Alcol secondario



#### Alcol terziario



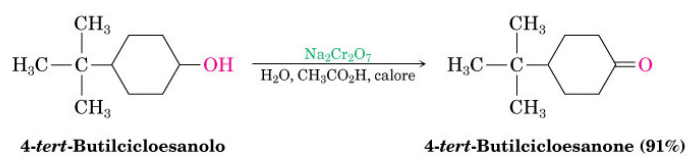
## Alcoli: ossidazione



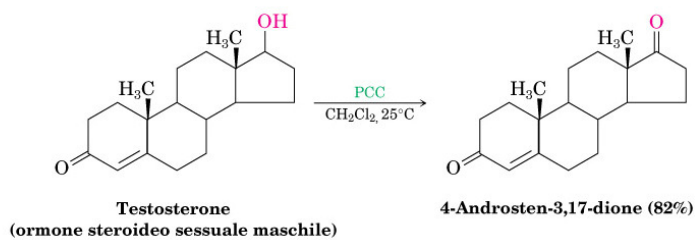
ossidante forte

## Alcoli: ossidazione

Facile ossidazione di alcoli secondari a chetoni

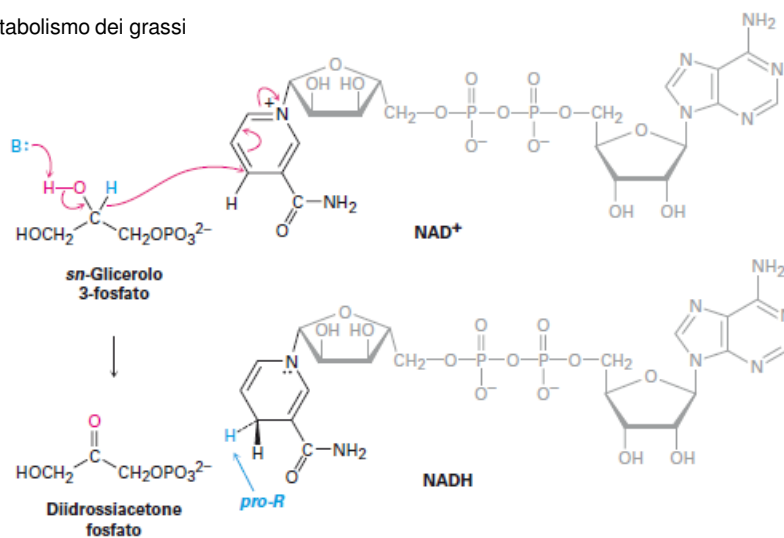


Se l'alcol è più delicato occorrono condizioni blande



## Alcoli: ossidazione

metabolismo dei grassi



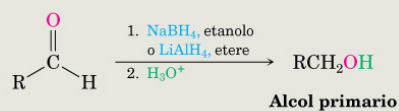
Ossidazione biologica di un alcol (*sn*-glicerolo 3-fosfato) a dare un chetone (diidrossiacetone fosfato). Questo meccanismo è l'esatto opposto della riduzione dei chetoni, mostrata in precedenza in Figura 17.4.

## Alcoli: sommario

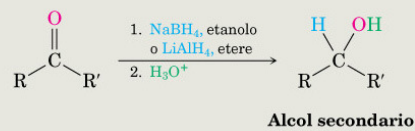
## 1. Sintesi degli alcoli

(a) Riduzione dei composti carbonilici (Paragrafo 17.5)

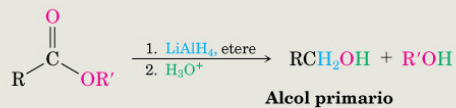
(1) Aldeidi



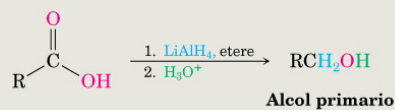
(2) Chetoni



(3) Esteri



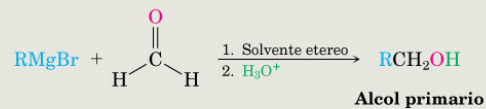
(4) Acidi carbossilici



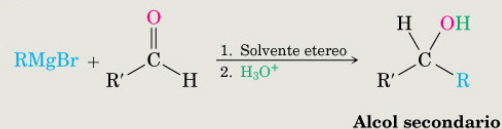
## Alcoli: sommario

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

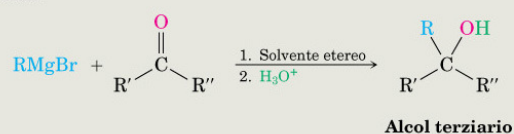
(1) Formaldeide



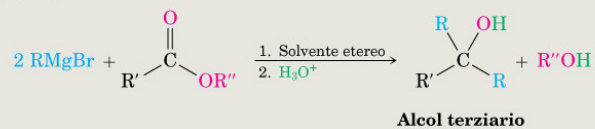
(2) Aldeidi



(3) Chetoni



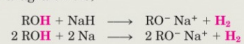
(4) Esteri



## Alcoli: sommario

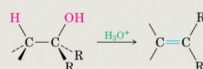
2. Reazioni degli alcoli

(a) Acidità (Paragrafo 17.3)



(b) Disidratazione (paragrafo 17.7)

(1) Alcoli terziari

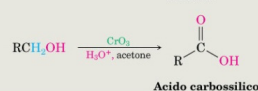
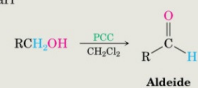


(2) Alcoli secondari e terziari

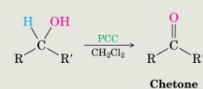


(c) Ossidazione (Paragrafo 17.8)

(1) Alcoli primari

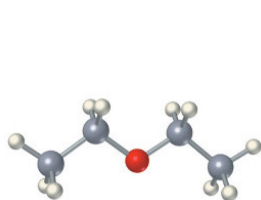


(2) Alcoli secondari



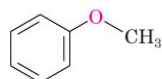
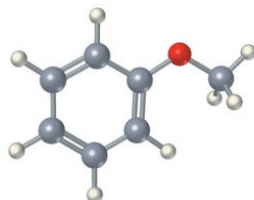
### Eteri, tioli e solfuri

Eteri: due gruppi organici legati allo stesso atomo di ossigeno



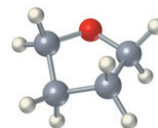
**Diethyl etere**

Anestetico  
e solvente



**Anisolo  
(Fenil metil etere)**

Industria profumi



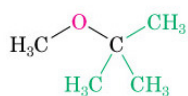
**Tetraidrofurano  
(etere ciclico)**

solvente

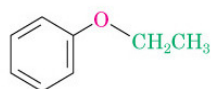
Stabili, poco reattivi, ma possono dar luogo a perossidi che sono esplosivi

### Eteri: nomenclatura

Composti semplici: alchil1-alchil2-etere

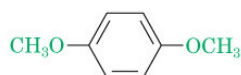


**tert-Butil metil etere**

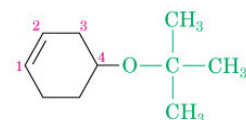


**Etil fenil etere**

In presenza di altri gruppi funzionali si denominano come sostituenti alcossilici

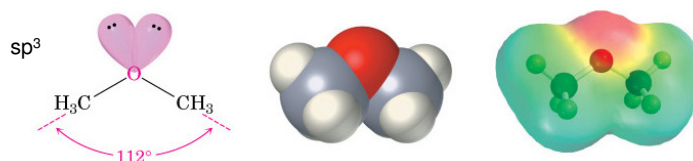


**p-Dimetossi benzene**



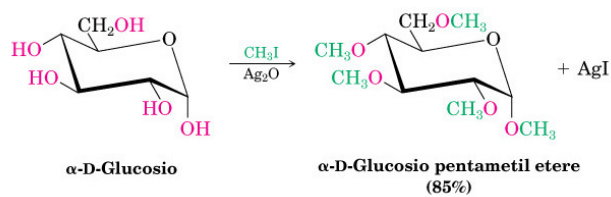
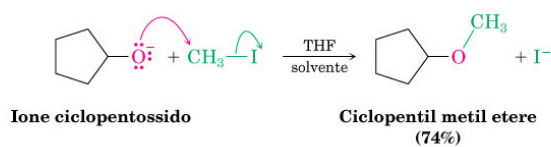
**4-tert-Butossi-1-cicloesene**

## Eteri: proprietà



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

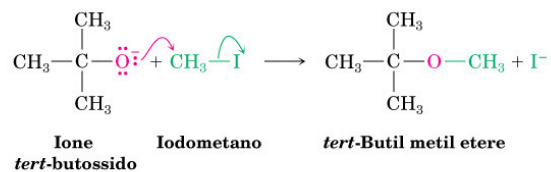
## Eteri: preparazione



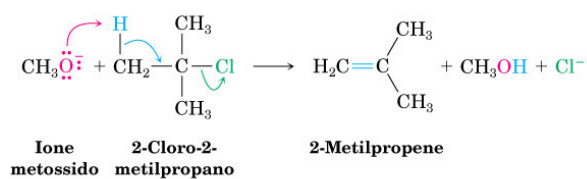


## Eteri: preparazione

Alcolossido sostituito con alogenuro poco sostituito

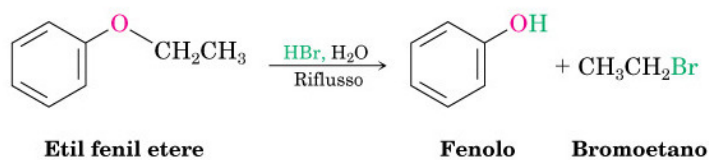
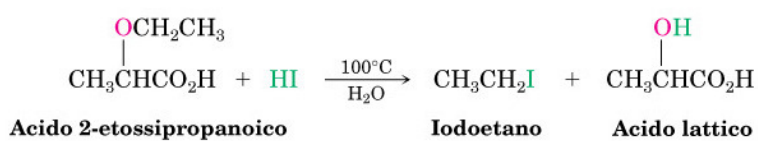
Reazione S<sub>N</sub>2

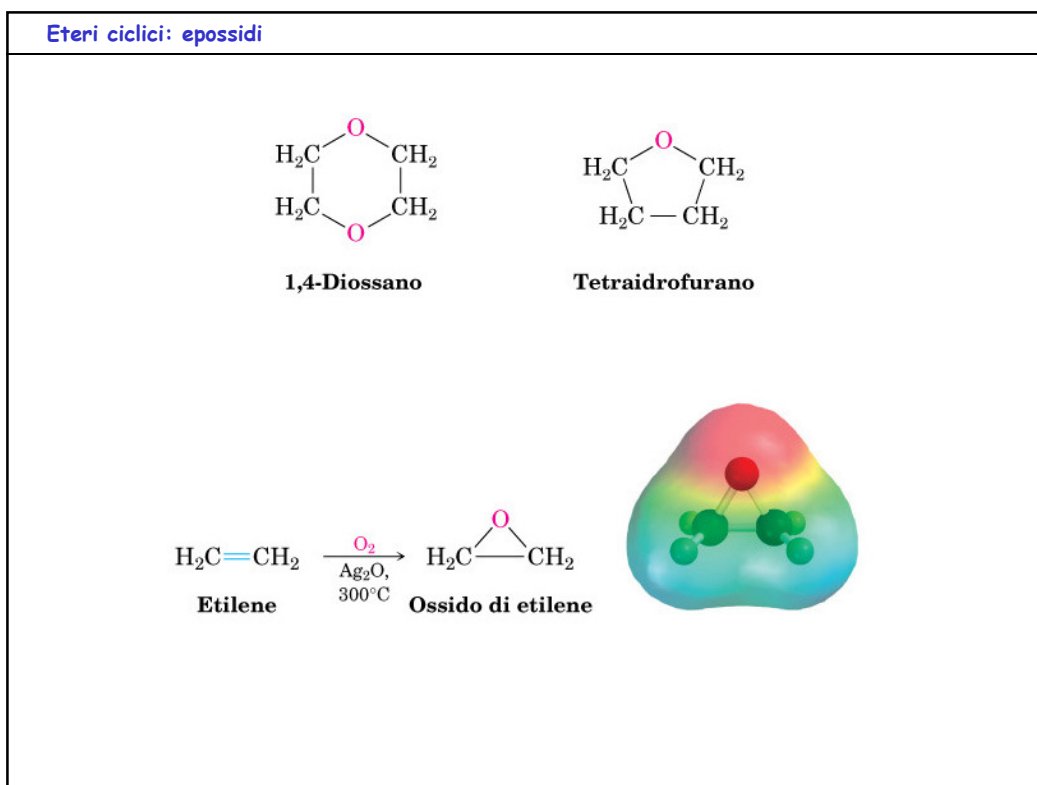
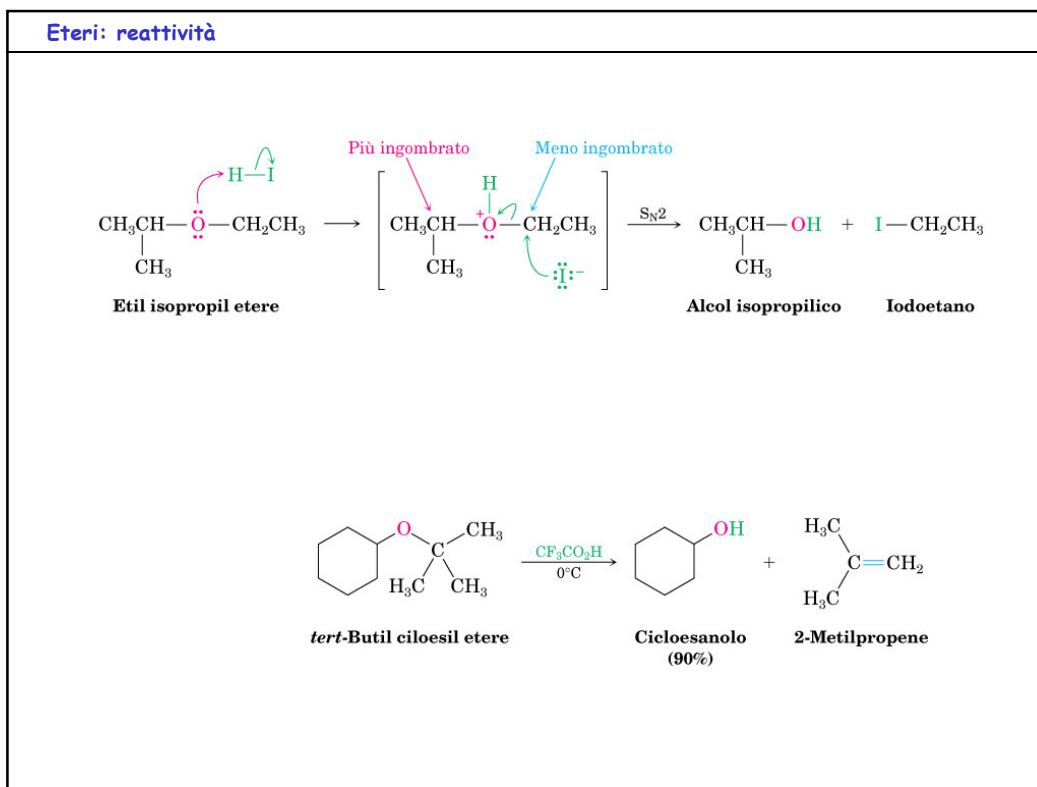
## Reazione E2



## Eteri: reattività

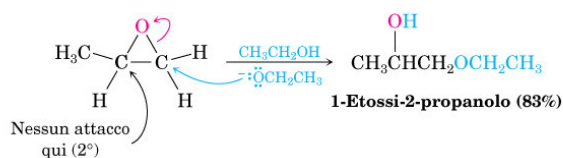
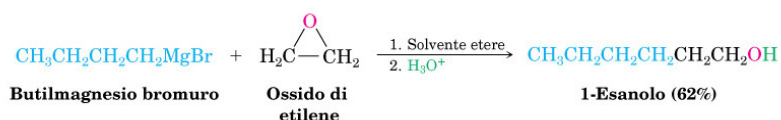
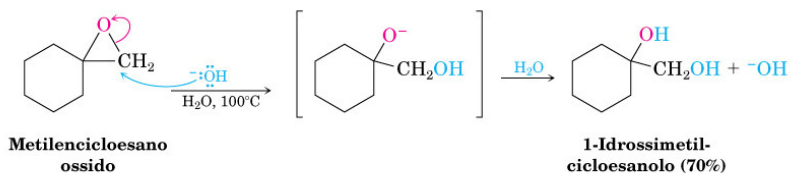
Subiscono scissione ad opera di acidi forti





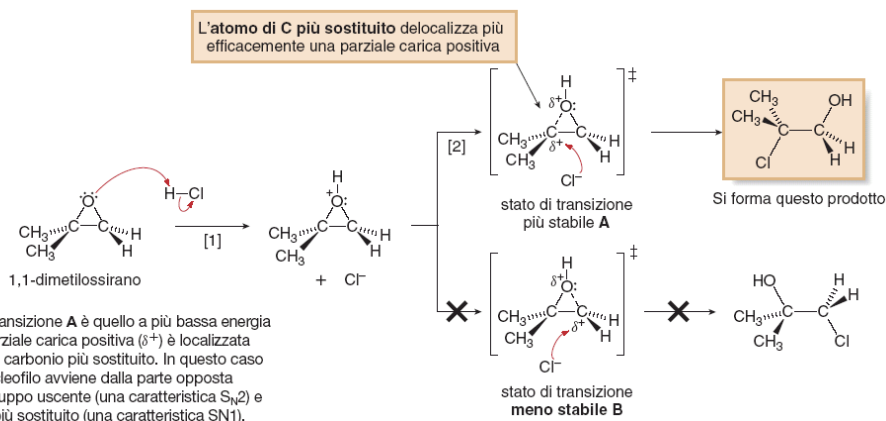
## Eteri ciclici: epossidi

Apertura degli epossidi catalizzata da basi

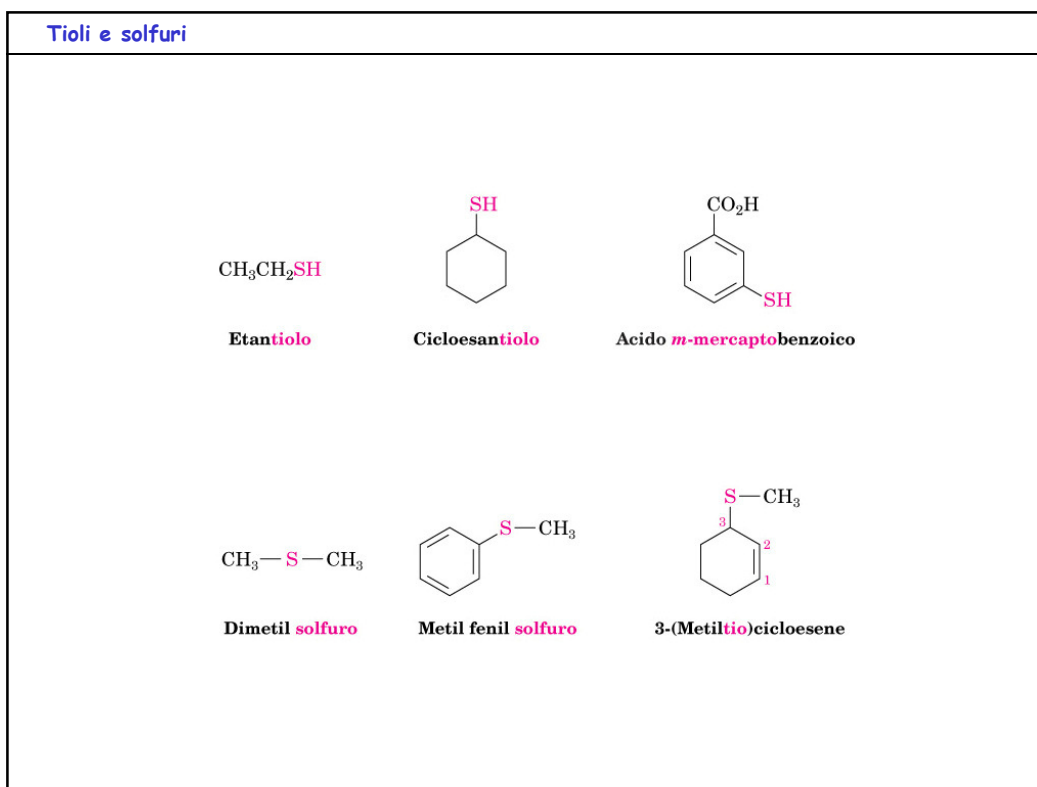
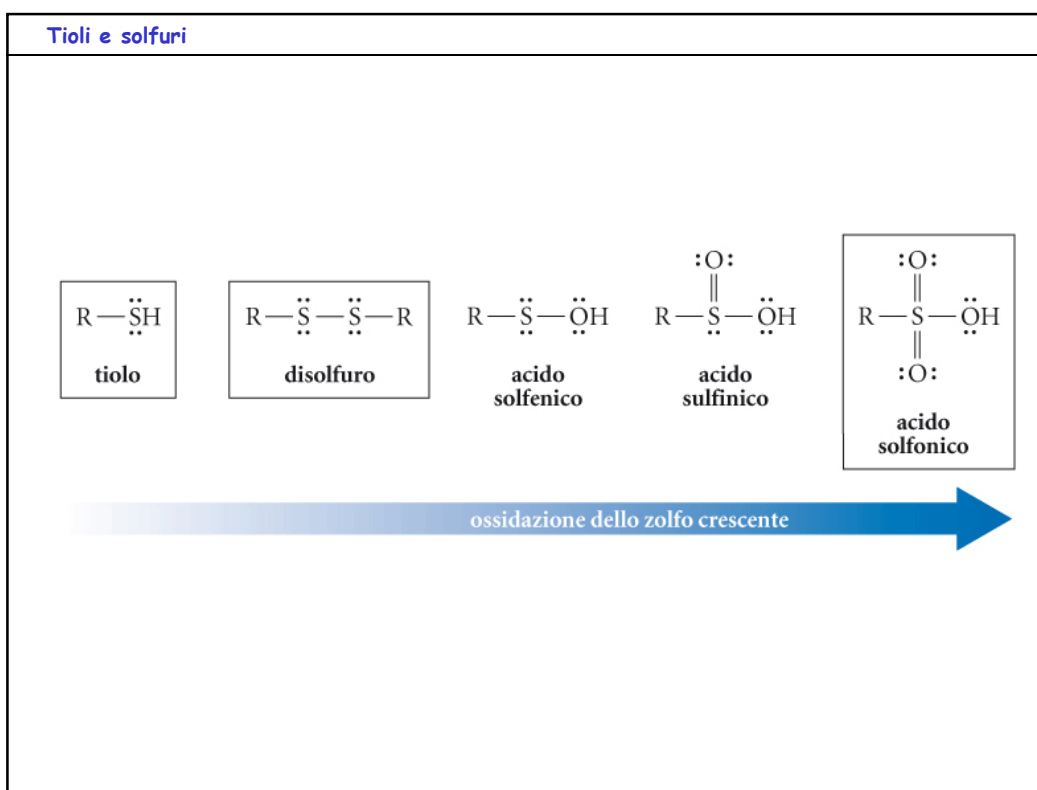


## Eteri ciclici: epossidi

Apertura di epossidi asimmetrici con HCl



- 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  $\text{S}_{\text{N}}2$ ) e al carbonio più sostituito (una caratteristica  $\text{S}_{\text{N}}1$ ).



## Tioli e solfuri

## One common property

Smell!



## Tioli e solfuri

## 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.

