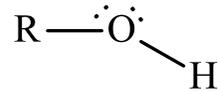


# Alcoli

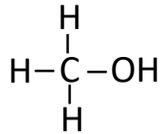
Gli alcoli presentano un gruppo alchilico legato ad un ossigeno che a sua volta è legato ad un idrogeno. Il carbonio che lega l'atomo di ossigeno viene descritto con una ibridazione di tipo  $sp^3$ .



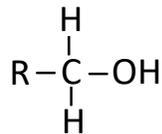
Il gruppo principale dell'alcol è il gruppo  $-\text{OH}$ . Questo è chiamato gruppo ossidrile.

Il carbonio legato al gruppo ossidrile presenta una ibridazione di tipo  $sp^3$ .

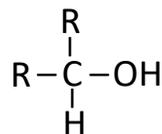
Gli alcoli possono essere classificati a seconda della tipologia di atomo di carbonio che lega il gruppo ossidrile



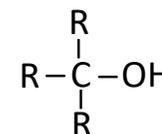
Alcol metilico



Alcol primario  
(il carbonio che lega  
l'ossidrile è un  
carbonio primario)



Alcol secondario  
(il carbonio che lega  
l'ossidrile è un  
carbonio secondario)



Alcol terziario  
(il carbonio che lega  
l'ossidrile è un  
carbonio secondario)

## Proprietà fisiche degli alcoli

Il gruppo ossidrilico è un gruppo polare, in oltre può formare legami idrogeno. Questo vuol dire che gli alcoli, specie quelli a catena corta, hanno una buona solubilità in acqua. Il punto di ebollizione degli alcoli è sensibilmente più elevato degli alcani e alcheni a ugual numero di atomi di carbonio. Ad esempio:

Etano                    P. eb.: -89 °C

Etanolo                 P. eb.: 78 °C

Gli alcoli sono anfiprotici. Posso considerare l'equilibrio di dissociazione acida



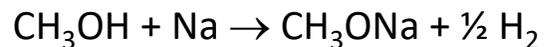
Il pKa della dissociazione acida degli alcoli dipende anche dalla catena alchilica, ma in generale possiamo dire che per alcoli alifatici è di circa 15.

La specie  $\text{RO}^-$  è una base molto forte. Si chiama ione alcolato. I Sali che presentano uno ione alcolato si chiamano alcossidi

$\text{CH}_3\text{ONa}$     Metossido di sodio

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$     etossido di sodio

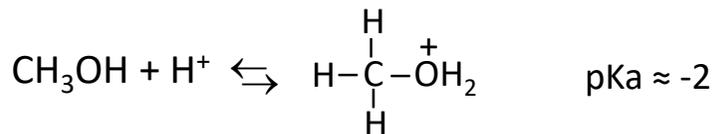
La sintesi degli alcossidi può essere ottenuta trattando l'alcol in condizioni anidre con metalli come ad esempio il sodio



Per ottenere lo ione alcossido si possono utilizzare anche basi molto forti come  $\text{NaNH}_2$ , o alchil-Litio.

L'acidità dell'alcol dipende anche dall'ingombro sterico dei gruppi alchilici. Più ingombrato è il carbonio legato all'ossidrilico meno acido sarà quest'ultimo.

L'alcol può anche essere protonato (questo avviene con acidi con  $\text{pK}_a < -2$ )



Il gruppo ossidrilico protonato diventa un buon gruppo uscente (acqua).

L'alcol è quindi una base molto debole. Questo vuol dire che l'acido coniugato (alcol protonato) è un acido forte.

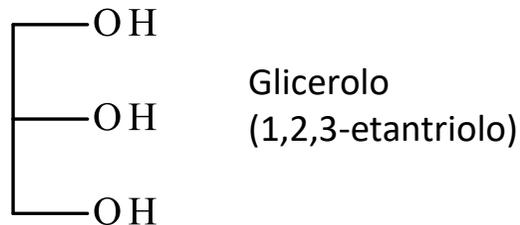
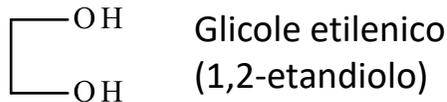
## Nomenclatura degli alcoli

Per definire il nome degli alcoli devo partire dalla catena più lunga di atomi di carbonio che definisce la radice del nome facendo riferimento all'alcano con un numero equivalente di atomi di carbonio. All'ossidrile dovrà essere assegnato il numero di carbonio più basso possibile. La desinenza del composto sarà -olo.

Posso avere alcoli con più gruppi ossidrilici. Se ci sono due gruppi ossidrilici ho un diolo, con tre gruppo OH ho un triolo... questi sono polioli.

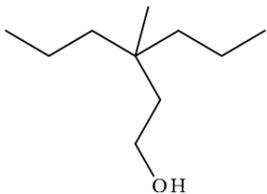
Se i due gruppi ossidrilici sono legati allo stesso atomo di carbonio parliamo di un **diolo geminale**, mentre invece se si trovano su carboni adiacenti parliamo di un diolo vicinale.

Esempi di dioli

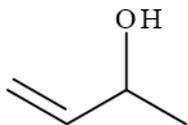


In ogni caso per il nome IUPAC devo definire la posizione e il numero complessivo di gruppi OH.

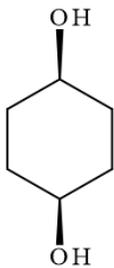
## Esempi di nomenclatura di alcoli



3-metil-3-propil-1-esanolo

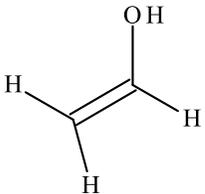


3-buten-2-olo (il gruppo alcolico è più importante dell'alchene)

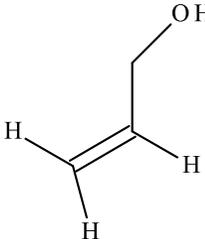


*trans*-1,4-cicloesandiolo

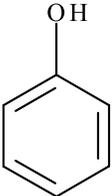
Alcuni alcoli particolari



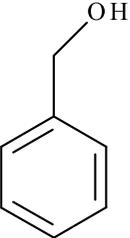
Alcol vinilico (etenolo)  
È un enolo



Alcol allilico



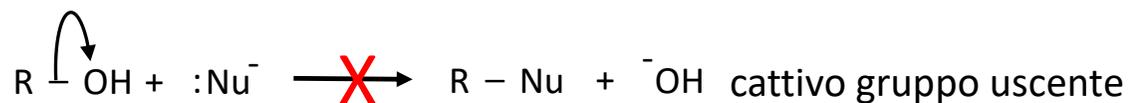
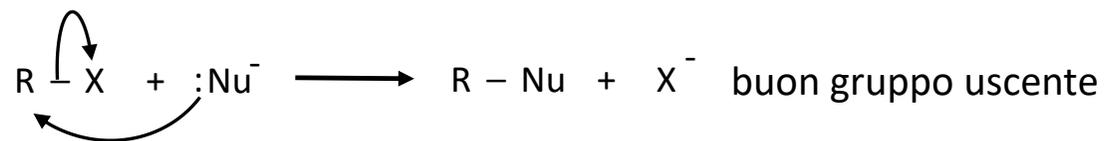
Fenolo



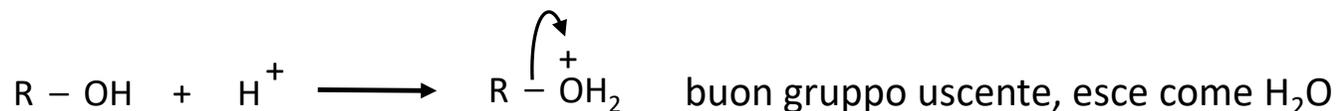
Alcol benzilico

## Reazioni degli alcoli

A differenza dell'alogeno negli alogenuri alchilici, che si comporta come un buon gruppo uscente, l'ossidrile non è un buon gruppo uscente, quindi una sostituzione nucleofila non potrà avvenire per semplice trattamento dell'alcol con un nucleofilo.



Il gruppo ossidrilico, per essere un buon gruppo uscente, deve essere modificato, ad esempio attraverso la protonazione.



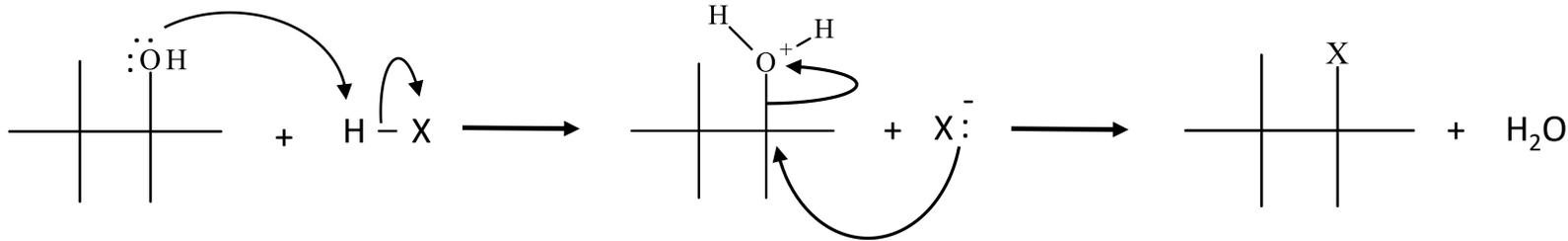
## Conversione di alcoli ad alogenuri alchilici



HX: acido alogenidrico

Scala di reattività:  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

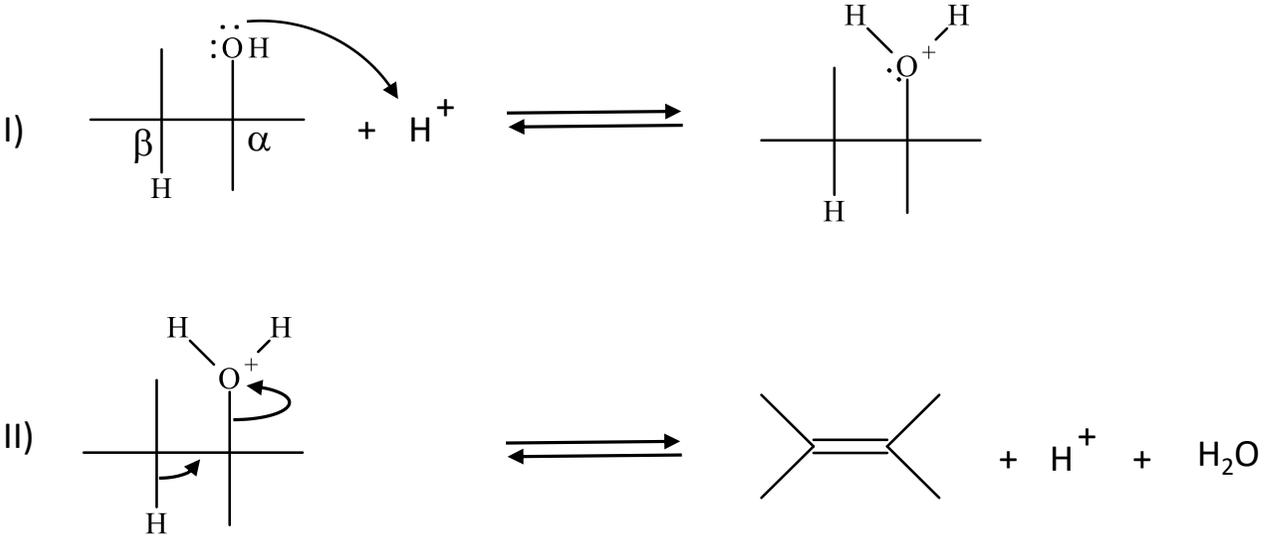
La conversione avviene attraverso una reazione di sostituzione nucleofila. Il meccanismo può essere di tipo  $\text{S}_{\text{N}}1$  o  $\text{S}_{\text{N}}2$ . In linea generale, il meccanismo di reazione è rappresentabile come segue:



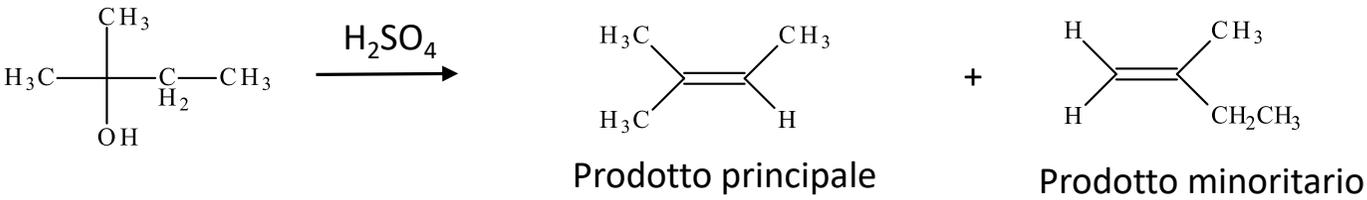
Il metanolo e gli alcoli primari formano alogenuri alchilici con meccanismo di tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$  (Inversione di configurazione)  
Alcoli secondari e terziari formano alogenuri alchilici con meccanismo  $\text{S}_{\text{N}}1$  (racemizzazione).

# Reazione di disidratazione degli alcoli

Per questa reazione si utilizza tipicamente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  come catalizzatore. E' una reazione di  $\beta$ -eliminazione che porta quindi ad un alchene attraverso l'eliminazione di una molecola d'acqua. Segue la regola di Zaitsev (si forma l'alchene più sostituito). Il meccanismo è il seguente:

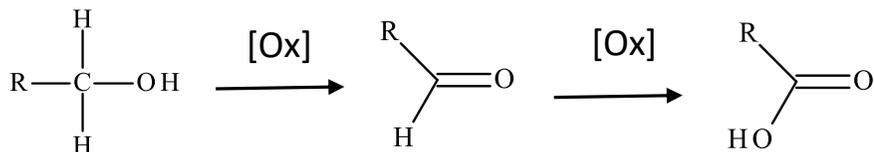


Esempio:

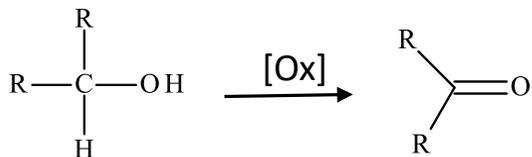


## Reazioni di ossidazione degli alcoli

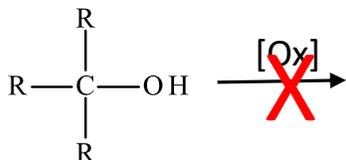
Gli alcoli possono essere ossidati solo se possiedono degli idrogeni al carbonio carbinolico (cioè quello  $\alpha$ , che porta il gruppo ossidrilico). Il prodotto che si forma dipende dall'alcol che si ossida. Nel caso di un alcol primario, l'ossidazione comporta il passaggio ad aldeide che tuttavia è facilmente ossidabile e quindi, a meno di utilizzare ossidanti molto selettivi, alla fine si ottiene un acido carbossilico.



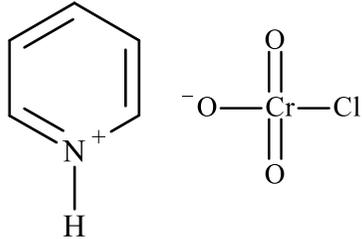
Gli alcoli secondari vengono ossidati a chetoni



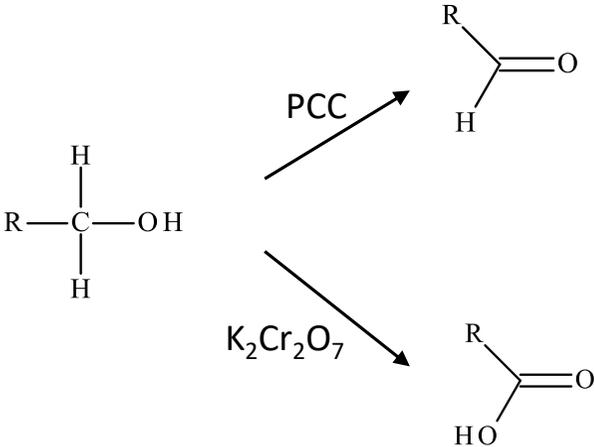
Gli alcoli terziari non vengono ossidati



Un ossidante blando per l'ossidazione di un alcol primario ad aldeide è il Piridinio Cloro Cromato (PCC)



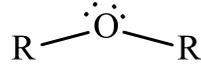
Per altri ossidanti come bicromato di potassio ( $K_2Cr_2O_7$ ) o cromato ( $CrO_3$ ), l'ossidazione porta alla formazione di un acido carbossilico.



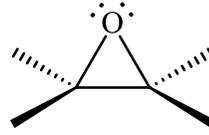
Nel corpo l'etanolo viene ossidato nel fegato ad acetaldeide e poi a acetato dall'alcool deidrogenasi. L'eccesso di etanolo porta ad un aumento dell'acetaldeide che è tossica.

Il metanolo viene ossidato a formaldeide e acido formico che sono molto tossici e portano a cecità e morte.

## Eteri ed epossidi



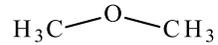
Eteri



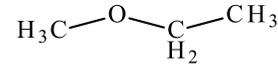
Epossidi

### Eteri

Presentano un atomo di ossigeno legato a due gruppi alchilici. L'ossigeno può essere descritto con una ibridazione di tipo  $sp^3$ , con angoli di legame prossimi a  $109.5^\circ$ . Gli eteri possono essere simmetrici o asimmetrici



Etere simmetrico  
due gruppi alchilici uguali



Etere asimmetrico  
due gruppi alchilici differenti

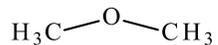
### Proprietà fisiche

Gli eteri non danno origine a legami idrogeno. Il punto di ebollizione è più basso rispetto agli alcoli con un ugual numero di carboni. Considerato che il legame C-O è polare e considerando la geometria dell'ossigeno, gli eteri danno origine a interazioni dipolo-dipolo.

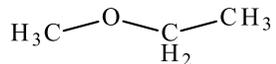
Gli eteri presentano una reattività molto bassa.

## Nomenclatura degli eteri.

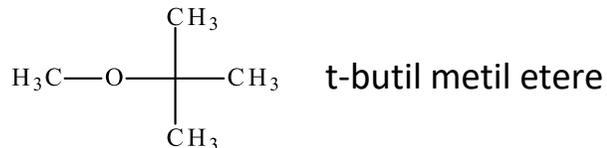
Per gli eteri semplici si utilizza tipicamente la nomenclatura classica che prevede di chiamare i gruppi alchilici come sostituenti e esplicitare «etere» nel nome. Esempi



Dimetil etere

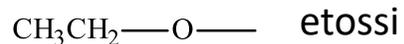
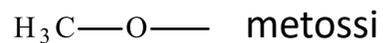


Etil metil etere

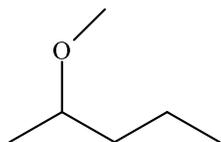


Gli eteri più complessi sono denominati secondo il sistema IUPAC. Uno dei gruppi alchilici è chiamato come una catena idrocarburica e l'altro è indicato come un sostituito legato alla catena principale. In particolare, il gruppo alchilico più semplice (insieme all'atomo di ossigeno) viene indicato come un sostituito alcossi.

Esempi di sostituenti:



Esempio di nomenclatura



2-metossi pentano

## Eteri ciclici

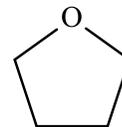
Gli eteri ciclici si chiamano epossidi



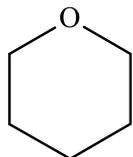
etilene ossido  
1,2-epossietano  
ossaciclopropano



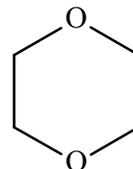
ossetano  
1,3-epossipropano  
ossaciclobutano



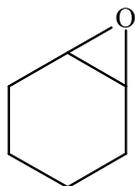
ossolano - tetraidrofurano  
1,4-epossibutano  
ossaciclopentano



ossano - tetraidropirano  
1,5-epossipentano  
ossacicloesano

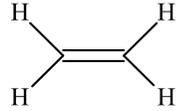


1,4-diossano  
1,4-diossacicloesano

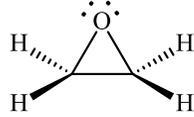


1,2-epossicicloesano

Gli epossidi vengono chiamati anche ossidi dell'alchene da cui derivano



etilene

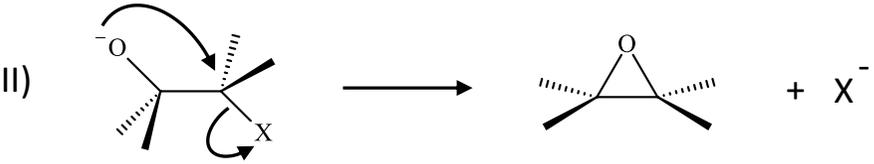
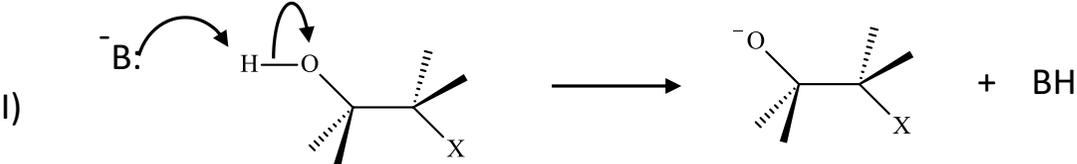


ossido di etilene

Considerando l'ossido di etilene, nonostante l'ossigeno venga descritto con una ibridazione  $sp^3$ , gli angoli di legame devono essere di circa  $60^\circ$ . Gli orbitali atomici subiscono una elevata distorsione d'anello (strain d'anello). Questo fa sì che l'ossido di etilene presenti una elevata reattività (viene utilizzato come agente sterilizzante).

Gli epossidi possono essere ottenuti attraverso due vie: sintesi di Williamson intramolecolare o ossidazioni di alcheni.

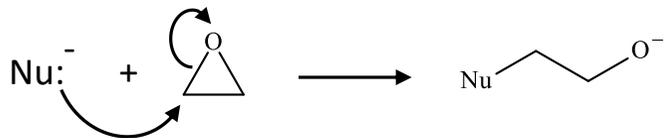
La sintesi di Williamson intramolecolare parte da una aloidrina che viene trattata con una base. Segue una reazione di sostituzione nucleofila S<sub>N</sub>2 intramolecolare.



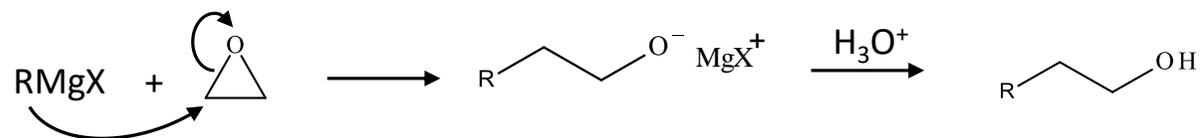
Gli epossidi possono anche essere ottenuti attraverso l'ossidazione di alcheni con peracidi



Gli epossidi, proprio per lo strain d'anello, reagiscono facilmente attraverso una reazione di sostituzione nucleofila

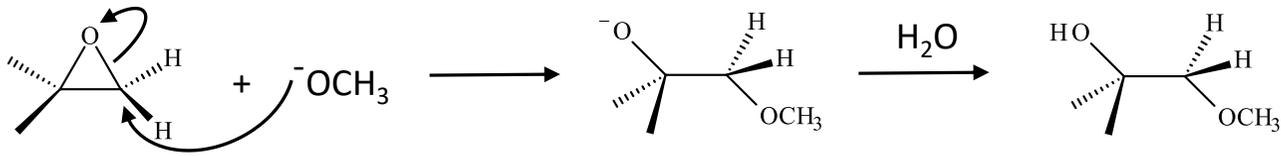


Esempio: sostituzione nucleofila con un reattivo di Grignard (RMgX)

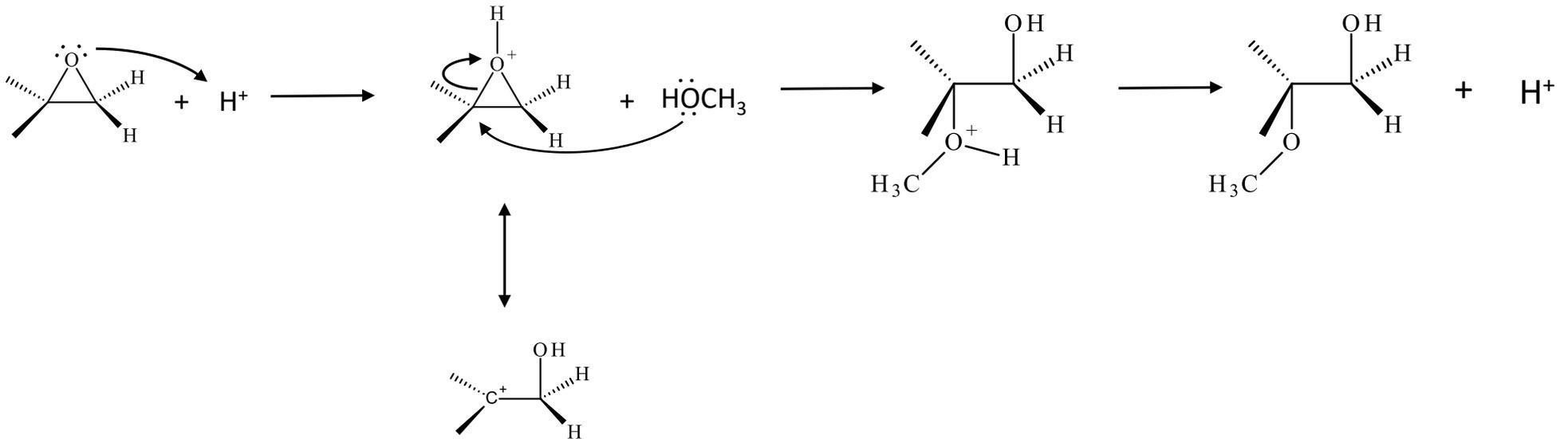


Con questa reazione posso allungare la catena alchilica di due unità di carbonio.

La regioselettività nella reazione di apertura di un epossido asimmetrico dipende dal nucleofilo.  
Con un nucleofilo forte, la sostituzione avviene sul carbonio meno sostituito



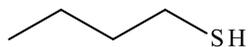
In presenza di un acido e con un nucleofilo non molto buono, la sostituzione avviene sul carbonio più sostituito.  
Questo perché posso considerare una forma di risonanza in cui si forma il carbocatione più stabile (più sostituito).



## Tioli

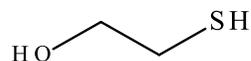
IUPAC: alcantiolo

Nome comune: alchil mercaptano



IUPAC: 1-butantiolo; nome comune: butil mercaptano

Le regole di nomenclatura sono le stesse che sono state viste per gli alcoli. Il gruppo solfidrilico è meno importante del gruppo ossidrilico e diventa un sostituente con il nome di mercapto. I tioli (pKa 6-8) sono più acidi degli alcoli e sono anche più nucleofili (reattività simile a quella degli alcoli).

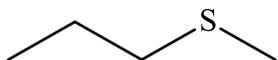


2-mercapto-etanolo

## Solfuri (tioeteri)

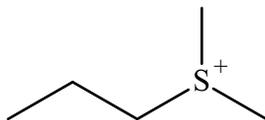
IUPAC: alchil alchil solfuro (o dialchil solfuro)

Nome comune: RS- è indicato come sostituente con il nome -alchiltio.

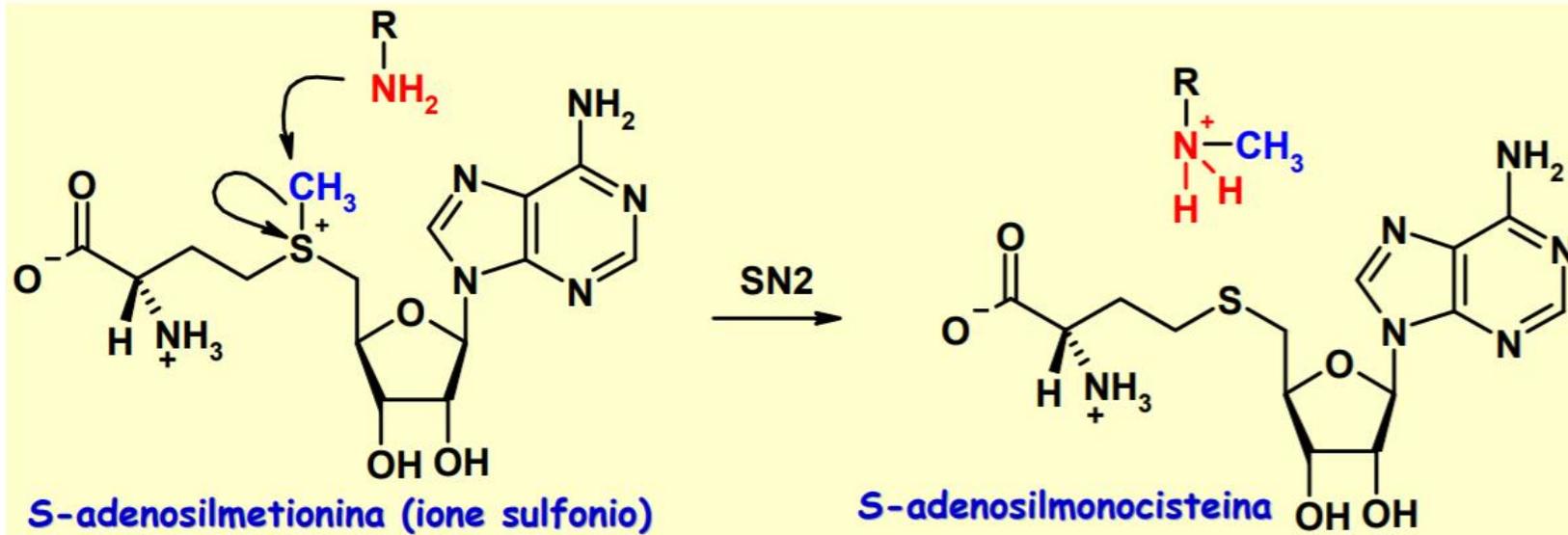


IUPAC: 1-metiltio propano; nome comune: metil propil solfuro

I solfuri sono buoni nucleofili, reagiscono con alogenuri alchilici dando Sali di solfonio

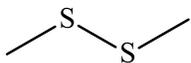


Lo ione solfonio subisce facilmente reazioni di sostituzione nucleofila. Ad esempio, la S-adenosilmetionina è un sale di solfonio che viene utilizzato come metilante biologico.



### Disolfuri

Il gruppo funzionale è il gruppo  $-S-S-$ . Per il nome, si attribuisce il nome ai residui alchilici e si usa la desinenza disolfuro.



dimetil disolfuro