

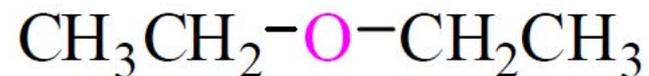
# Chimica Organica

## Alcoli, Fenoli ed Eteri

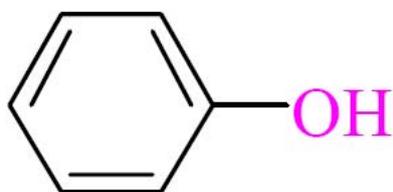
Composti organici che contengono legami singoli C-O



Alcol etilico  
etanolo



Etere etilico  
dietiletere

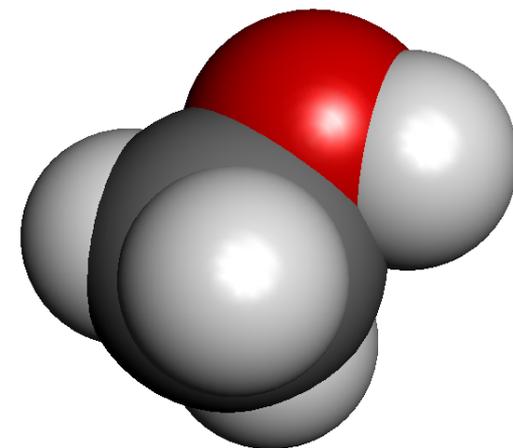


Fenolo  
idrossibenzene

Il **metanolo** è uno dei composti chimici più importanti a livello industriale.

E' tossico per l'uomo (15 mL → cecità; 200 mL → morte [19 casi nel 1986])

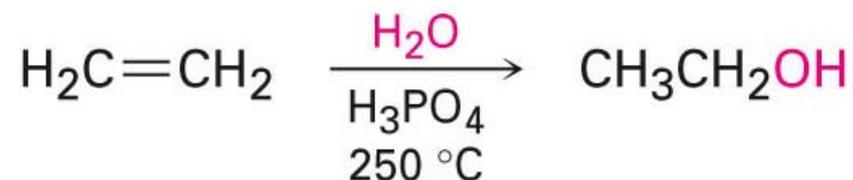
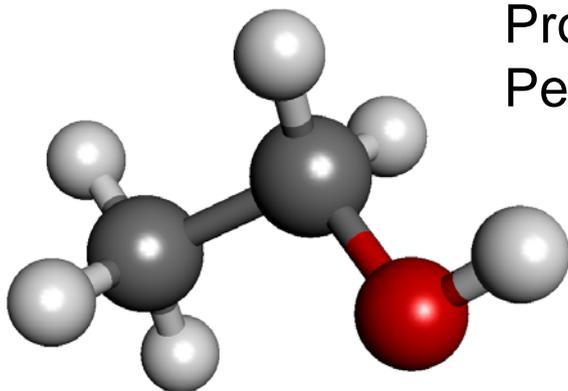
Si usa come solvente e come materia prima per produrre formaldeide e acido acetico



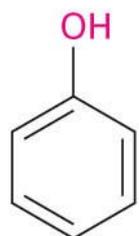
L'**etanolo** è stato uno dei primi composti sintetizzati e purificati (XII secolo)

Prodotto per fermentazione (da 9000 anni).

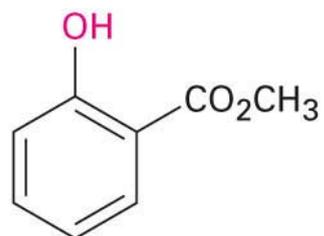
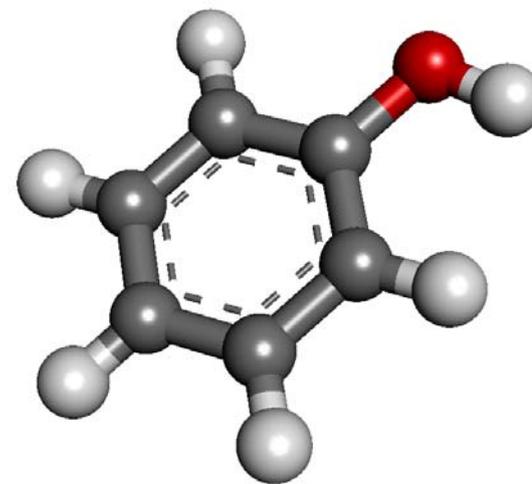
Per uso non alimentare si ottiene dall'idratazione dell'etilene:

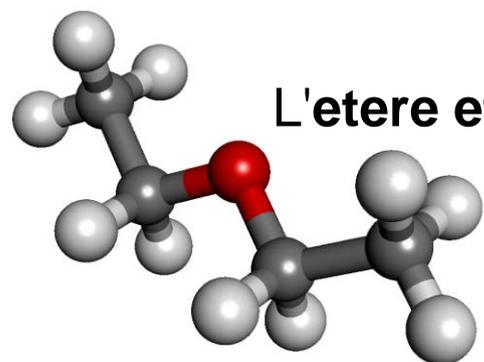
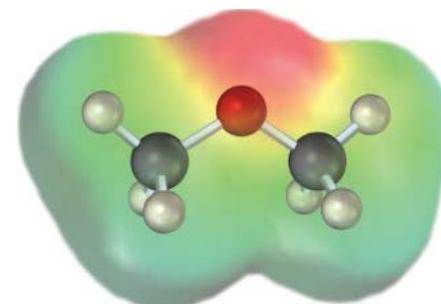
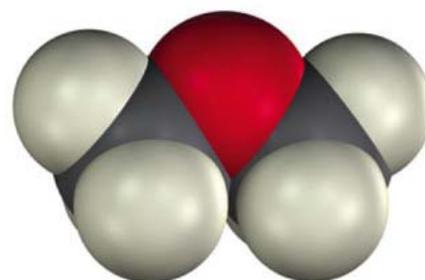
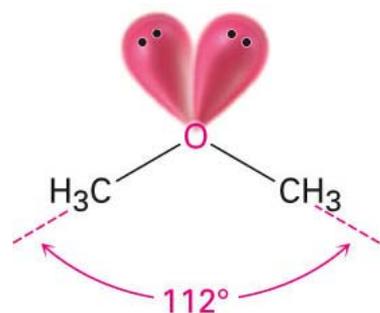


Largamente diffusi negli organismi viventi e come intermedi nelle sintesi industriali (es. adesivi, disinfettanti ...)



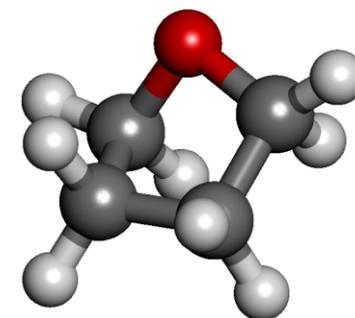
Fenolo

Salicilato di metile  
(nell'olio di wintergreen)

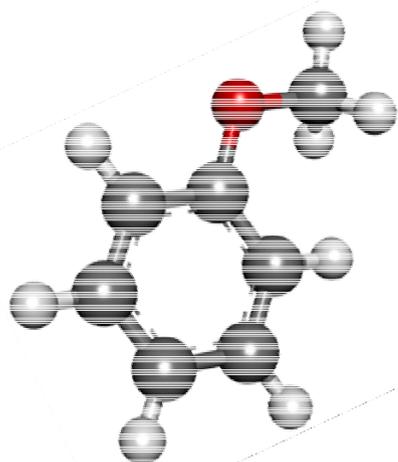


L'**etere etilico** ha una lunga storia di uso come anestetico o come solvente.

Il **tetraidrofurano (THF)** è un etere ciclico spesso usato come solvente.



Il **metilfenilietere (anisolo)** è usato in profumeria

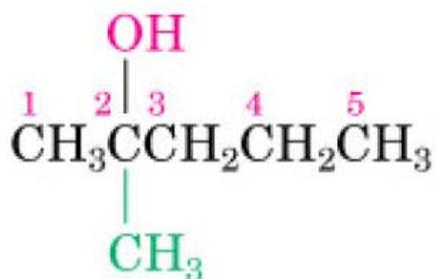


# nomenclatura degli alcoli

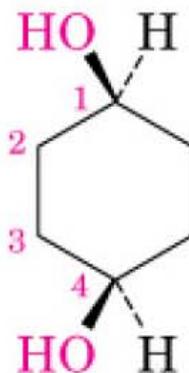
Si individua la catena di atomi di carbonio più lunga contenente il gruppo ossidrilico e si cambia la desinenza in *-olo*.

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

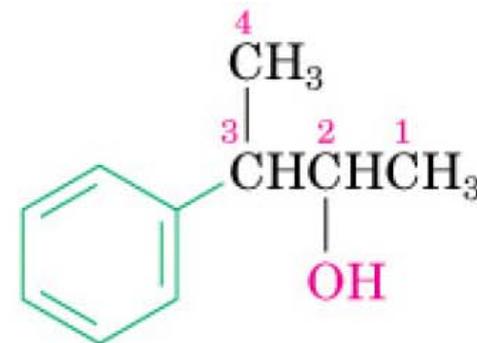
Si assegnano numero e nome a ciascun sostituito che vengano riportati in ordine alfabetico



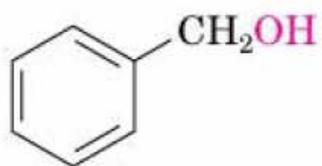
**2-Metil-2-pentano**



**cis-1,4-Cicloesandio**



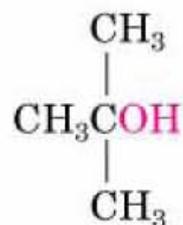
**3-Fenil-2-butano**



**Alcol benzilico**  
(Fenil metanolo)



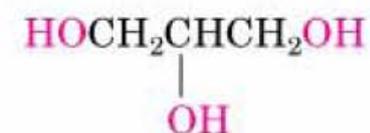
**Alcol allilico**  
(2-Propen-1-olo)



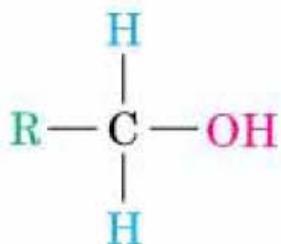
**Alcol *tert*-butilico**  
(2-Metil-2-propanolo)



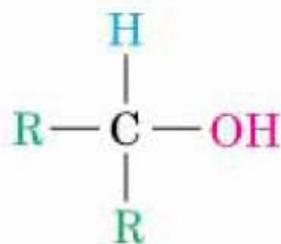
**Glicole etilenico**  
(1,2-Etandiolo)



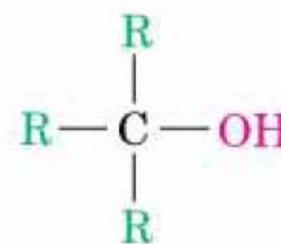
**Glicerolo**  
(1,2,3-Propantriolo)



**Alcol primario (1°)**



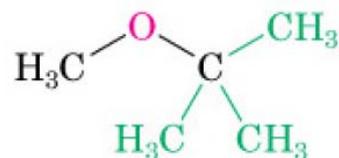
**Alcol secondario (2°)**



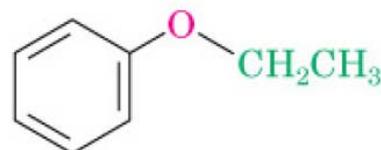
**Alcol terziario (3°)**

# 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**

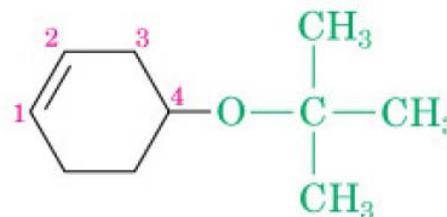


**Etil fenil etere**

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

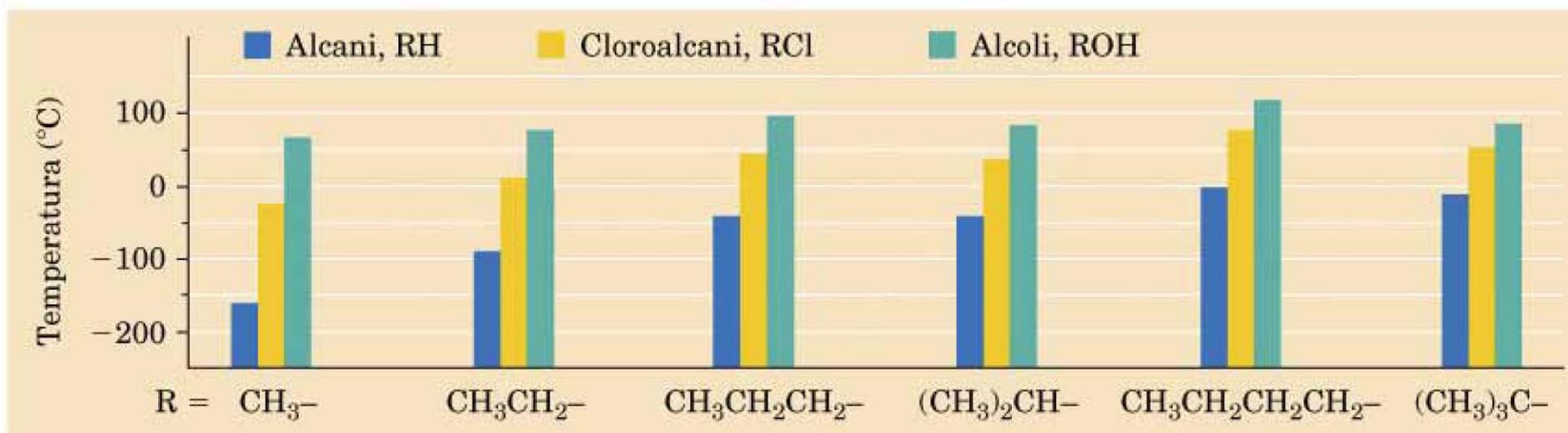


**p-Dimetossi benzene**

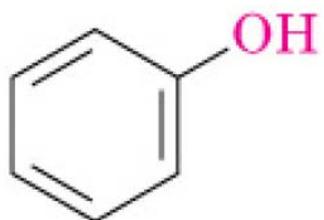


**4-tert-Butossi-1-cicloesene**

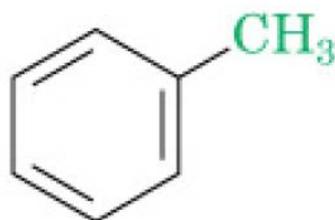
# Legami intermolecolari di alcoli e fenoli



punti di ebollizione di alcani, cloroalcani e alcoli



**Fenolo: p.e. = 181.7°C**



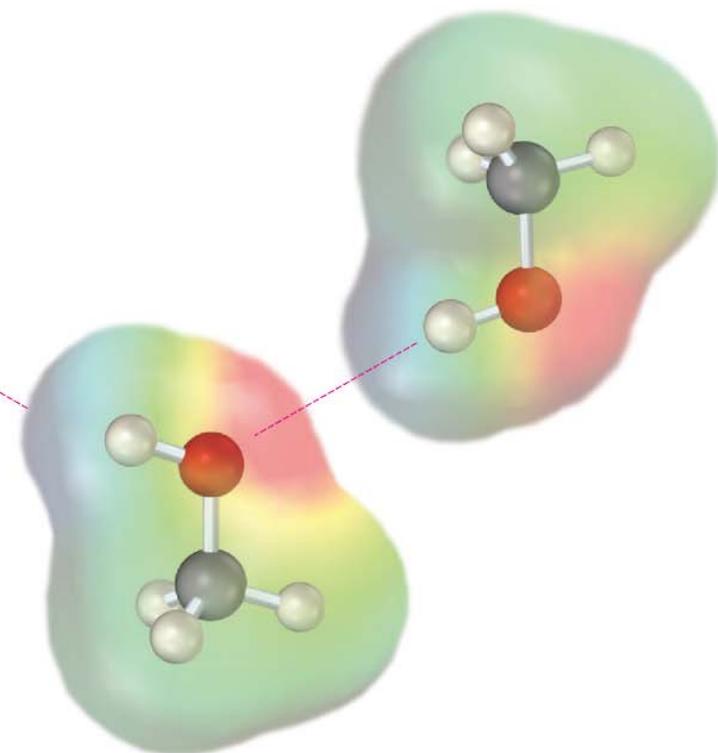
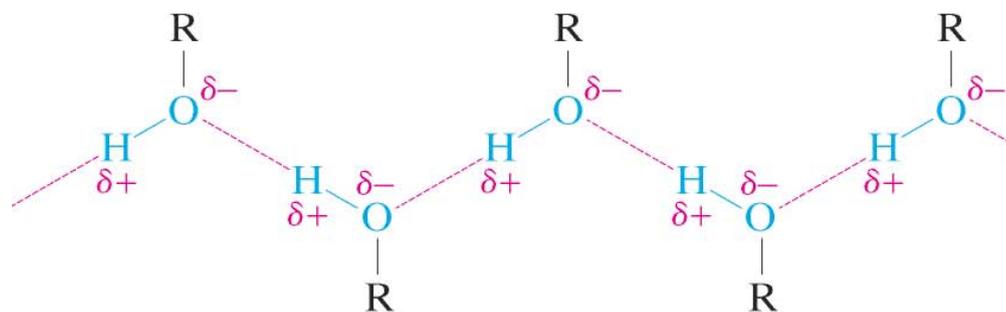
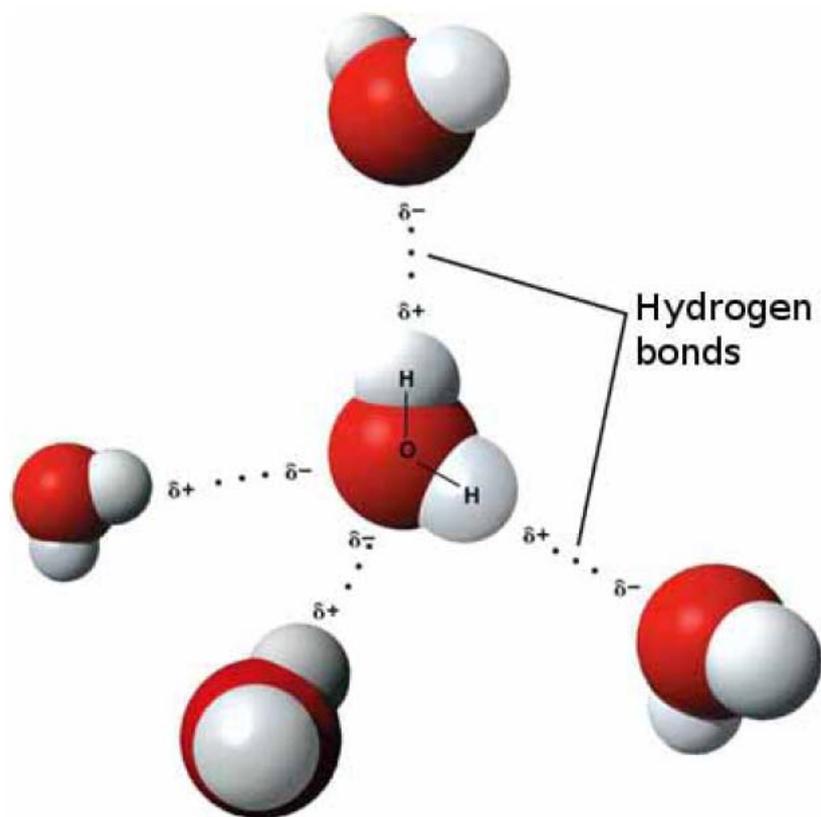
**Toluene: p.e. = 110.6°C**

# 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.

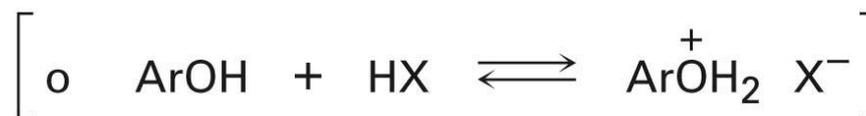
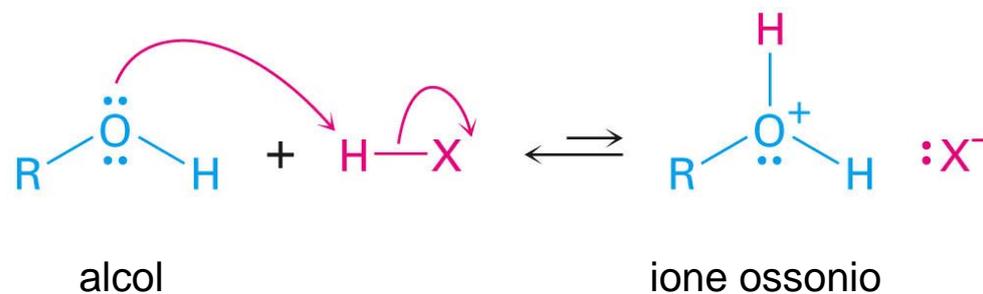
**CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>OH** Etanolo (78 °C)

**CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>** Dimetil etere (-24°C)



gli alcoli si comportano come basi debolissime: possono essere protonati da acidi forti per dare lo ione ossonio:  $\text{ROH}_2^+$

**come base**





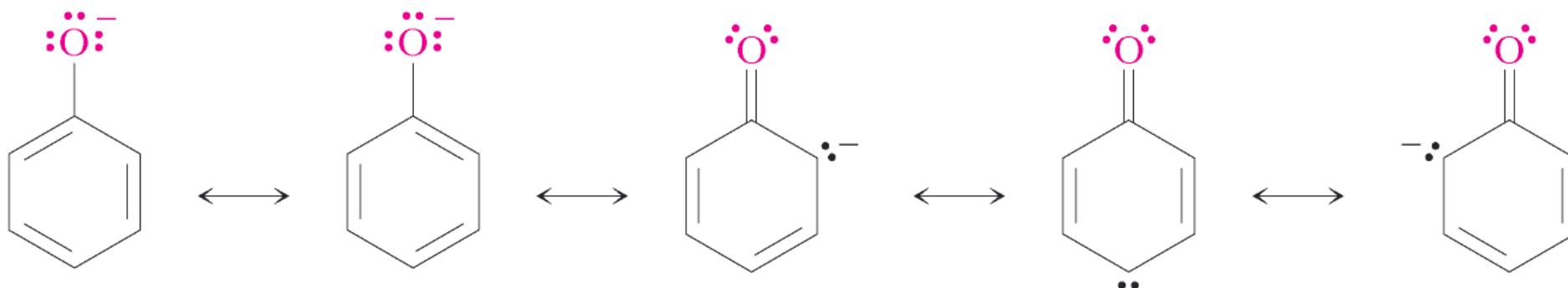
## ordine di acidità

Valori inferiori di  $pK_a$  indicano una maggiore acidità

I fenoli sono più acidi dell'acqua

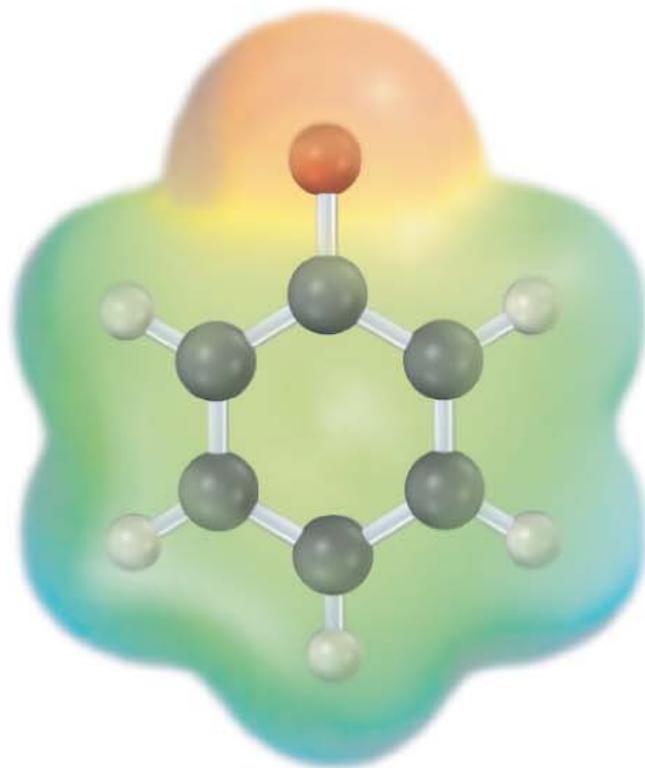
Compound	$pK_a$	
$(CH_3)_3COH$	18.00	Weaker acid
$CH_3CH_2OH$	16.00	
$H_2O$	15.74	
$CH_3OH$	15.54	
$CH_3SH$	10.3	
<i>p</i> -Methylphenol	10.17	
Phenol	9.89	
<i>p</i> -Nitrophenol	7.15	

## acidità dei fenoli

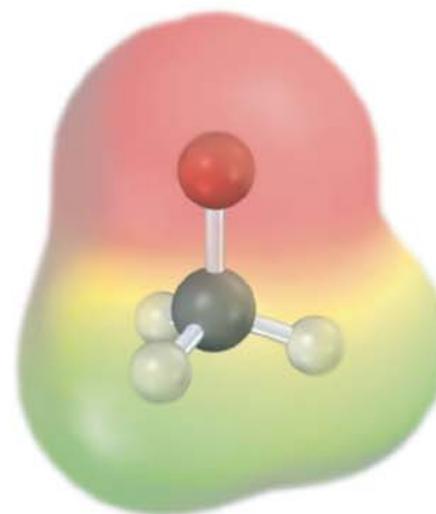


lo ione fenossido è stabilizzato per risonanza

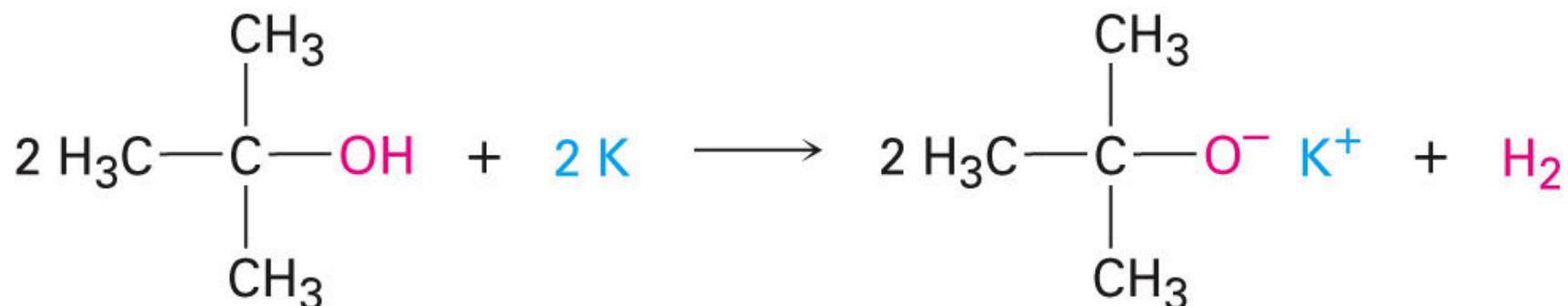
**Ione fenossido**



**Ione metossido**

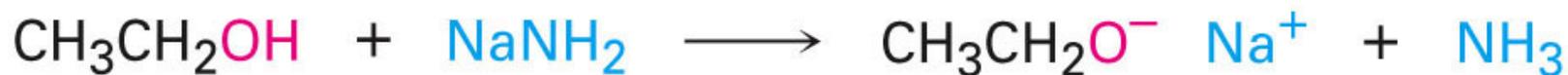


## preparazione alcossidi

alcol *tert*-butilico*tert*-butossido di potassio

metanolo

metossido di sodio

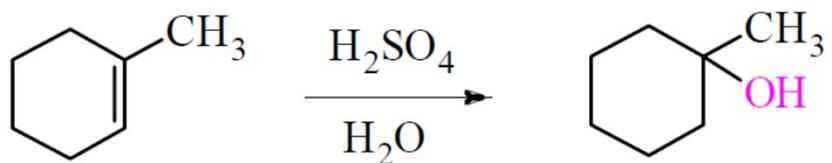


etanolo

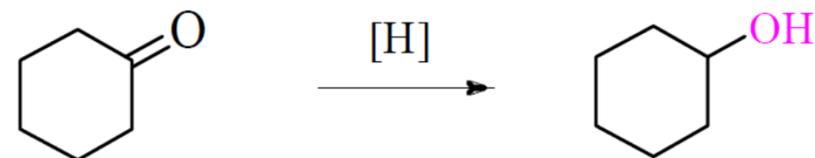
etossido di sodio

servono per reazioni successive (buoni nucleofili)

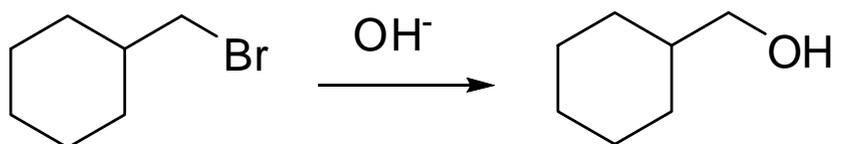
# preparazione degli alcoli



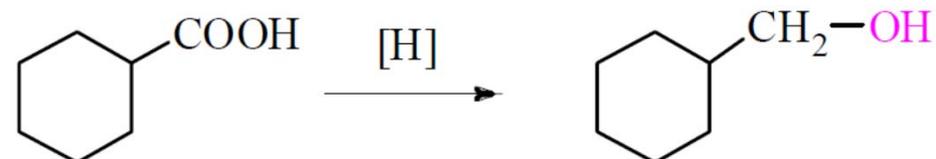
Addizione di  $\text{H}_2\text{O}$  ad alcheni (Markovnikov)



Riduzione di aldeidi e chetoni



Sostituzione di alogeni con  $\text{OH}^-$



Riduzione di acidi carbossilici ed esteri

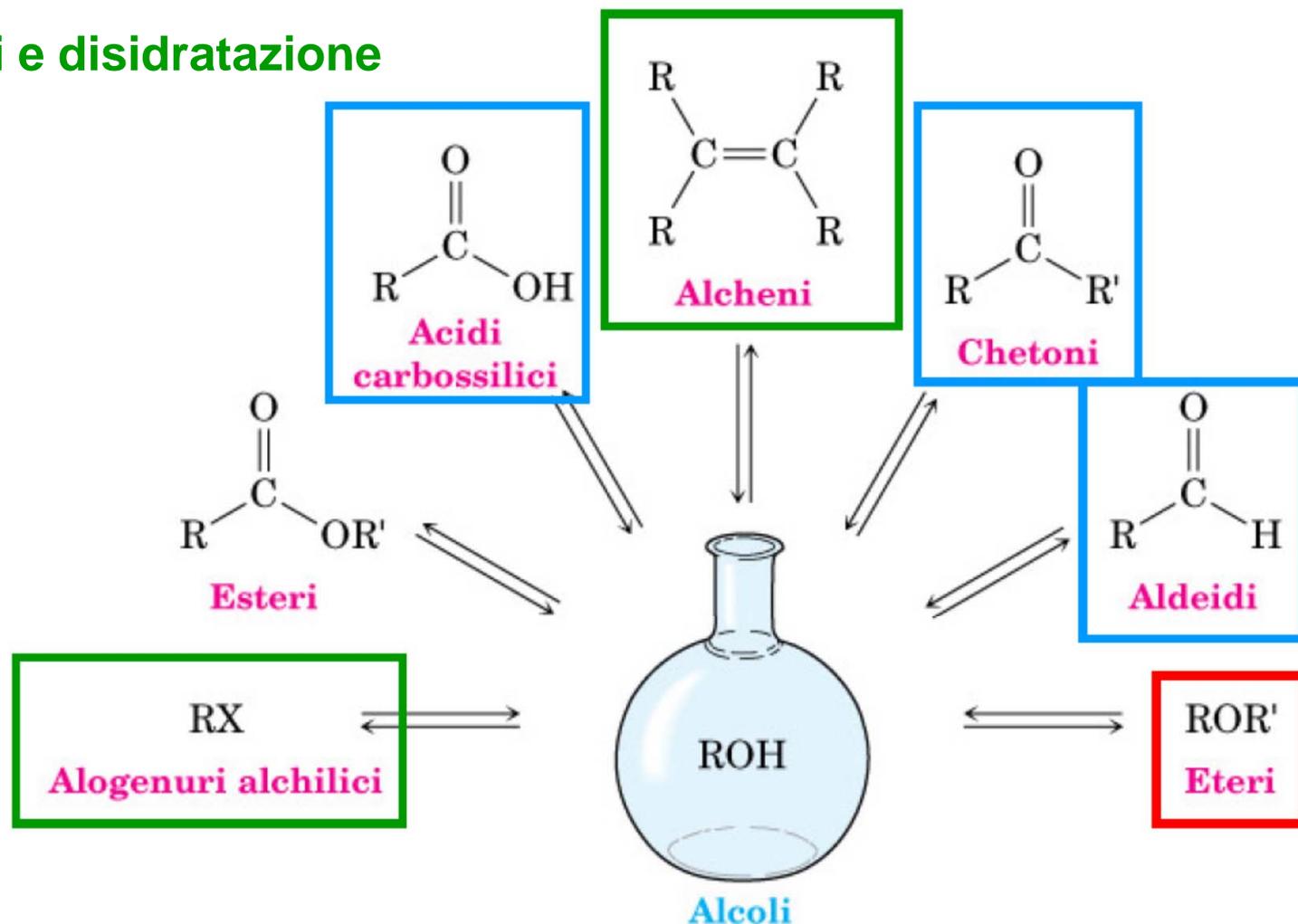
# reazioni degli alcoli

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.

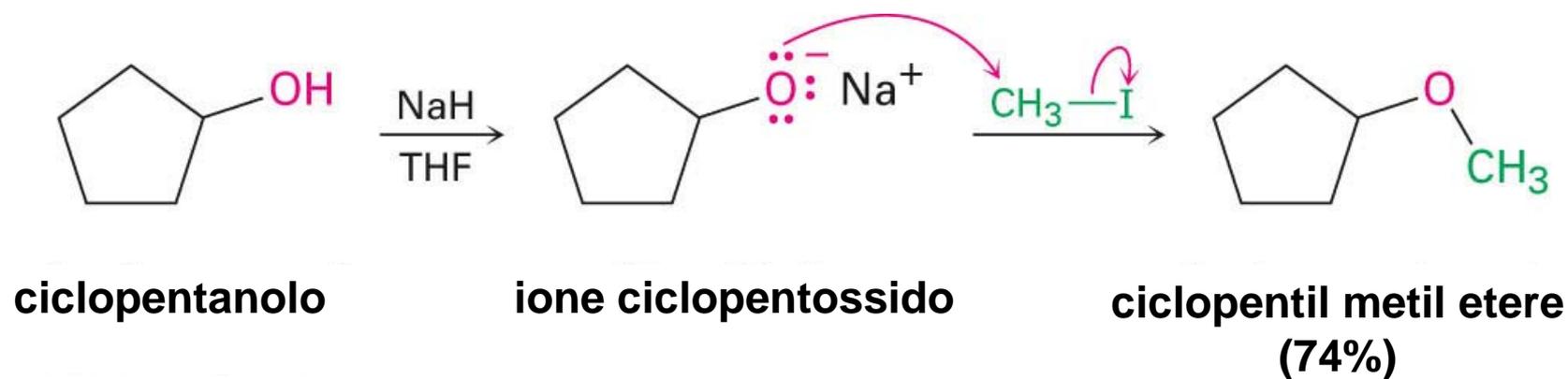
## 1. Sintesi degli eteri

## 2. Sintesi di alogenuri e disidratazione

## 3. Ossidazione

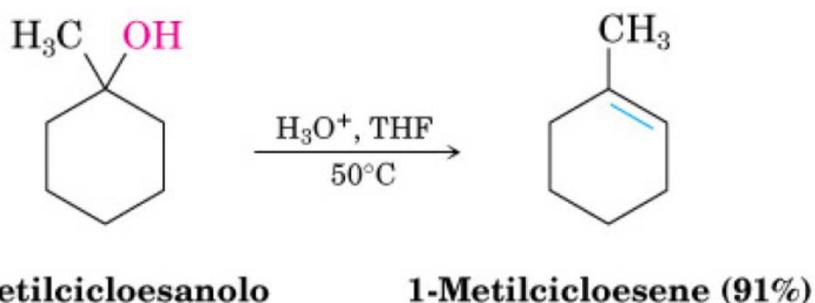
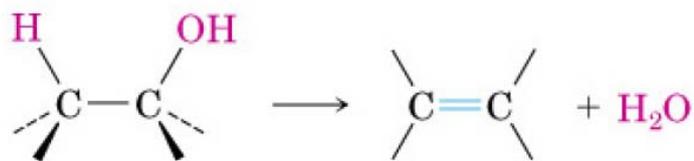


# sintesi degli eteri (Williamson)



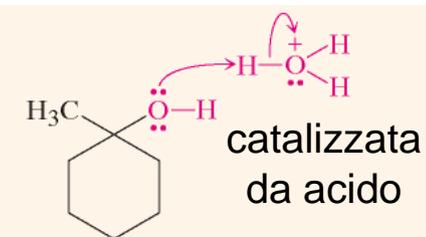
La sintesi di Williamson è una reazione di tipo S<sub>N</sub>2

# disidratazione di un alcol

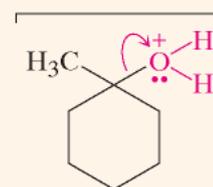


E' una reazione di eliminazione E1

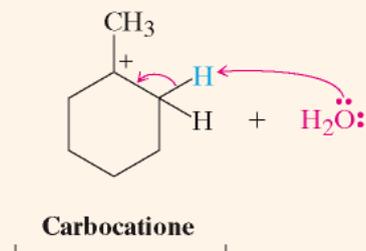
- 1 Due elettroni dell'atomo di ossigeno si legano a  $\text{H}^+$  per dare un alcol protonato intermedio.



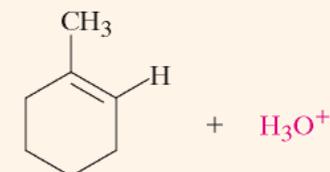
1



2

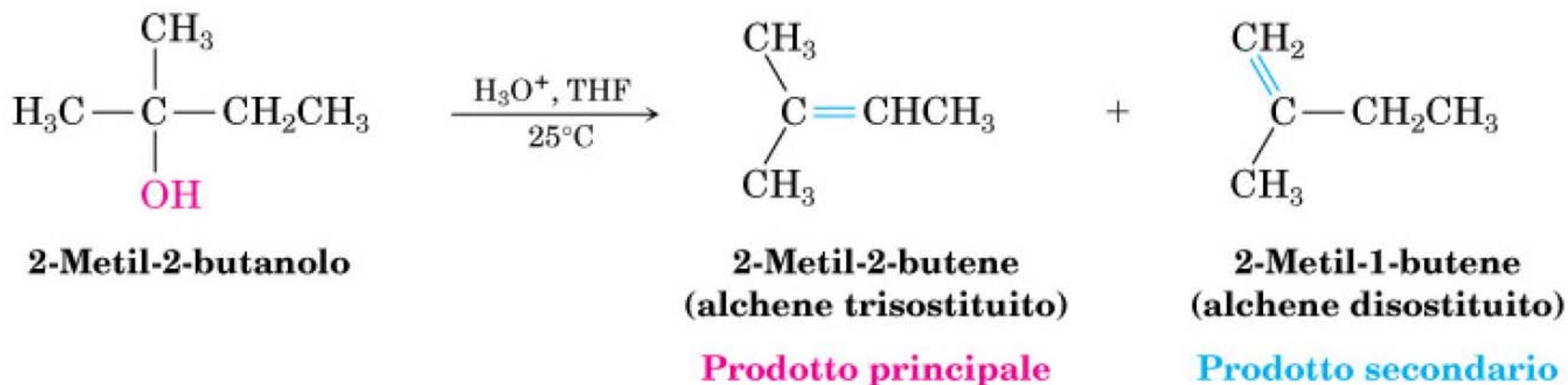


3



- 2 Il legame carbonio-ossigeno si rompe e i due elettroni del legame rimangono sull'ossigeno, formando un carbocatione intermedio.
- 3 Due elettroni da un legame carbonio-idrogeno adiacente formano il legame  $\pi$  dell'alchene e viene eliminato  $\text{H}^+$  (un protone).

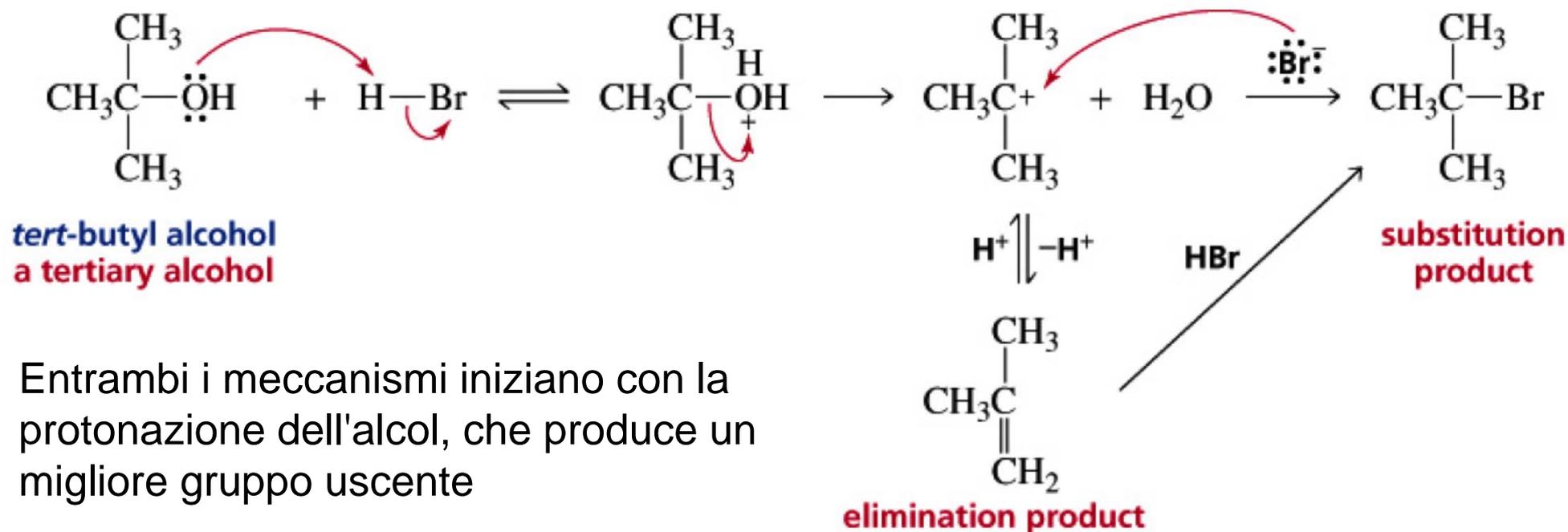
# disidratazione di un alcol



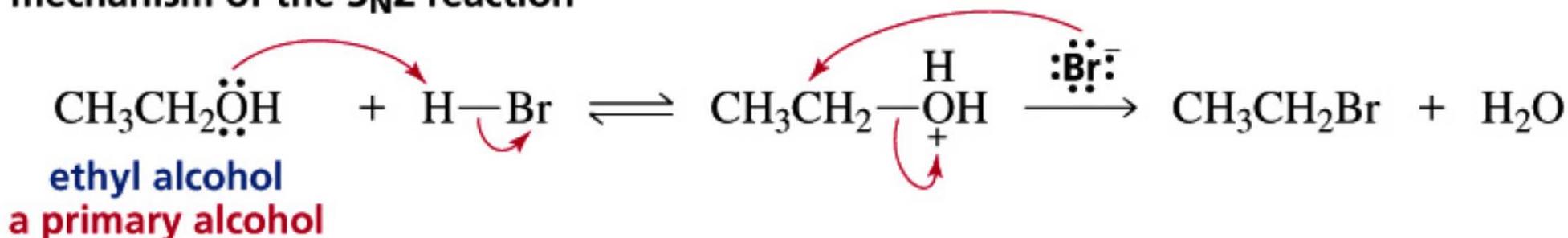
Viene seguita la regola di Zaitsev

# sintesi degli alogenuri

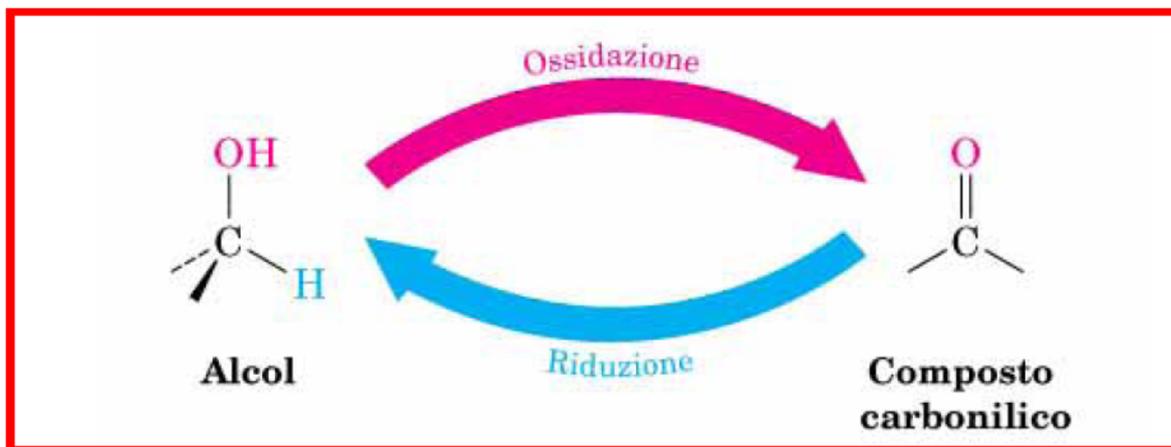
## mechanism of the S<sub>N</sub>1 reaction



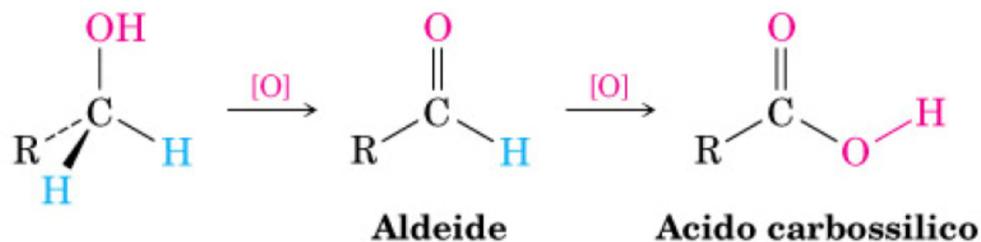
## mechanism of the S<sub>N</sub>2 reaction



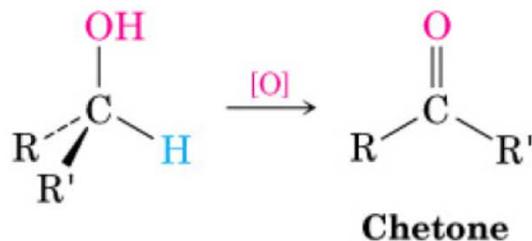
# ossidazione degli alcoli



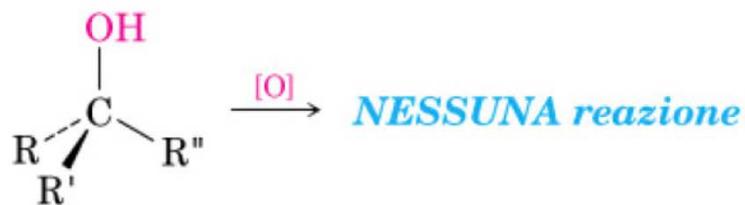
## Alcol primario



## Alcol secondario

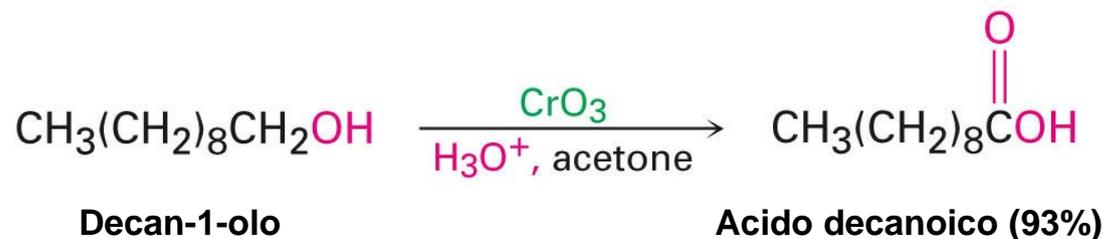


## Alcol terziario

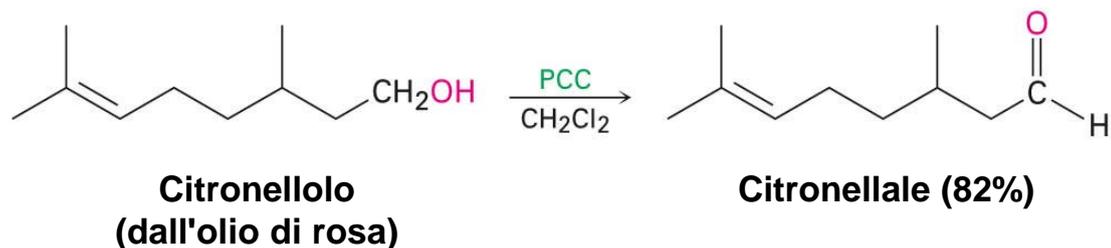


# ossidazione degli alcoli

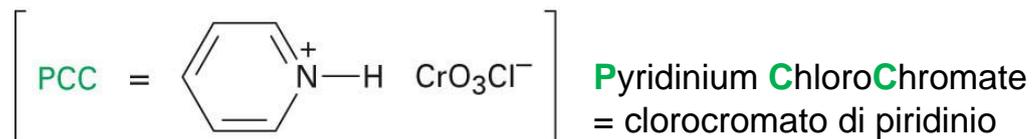
La maggior parte degli agenti ossidanti, come il triossido di cromo ( $\text{CrO}_3$ ) in acidi acquosi, ossidano gli alcoli primari direttamente ad acidi carbossilici



Il clorocromato di piridinio (**PCC**) in diclorometano (solvente) è usato per preparare un aldeide da un alcol primario su piccola scala (laboratorio)



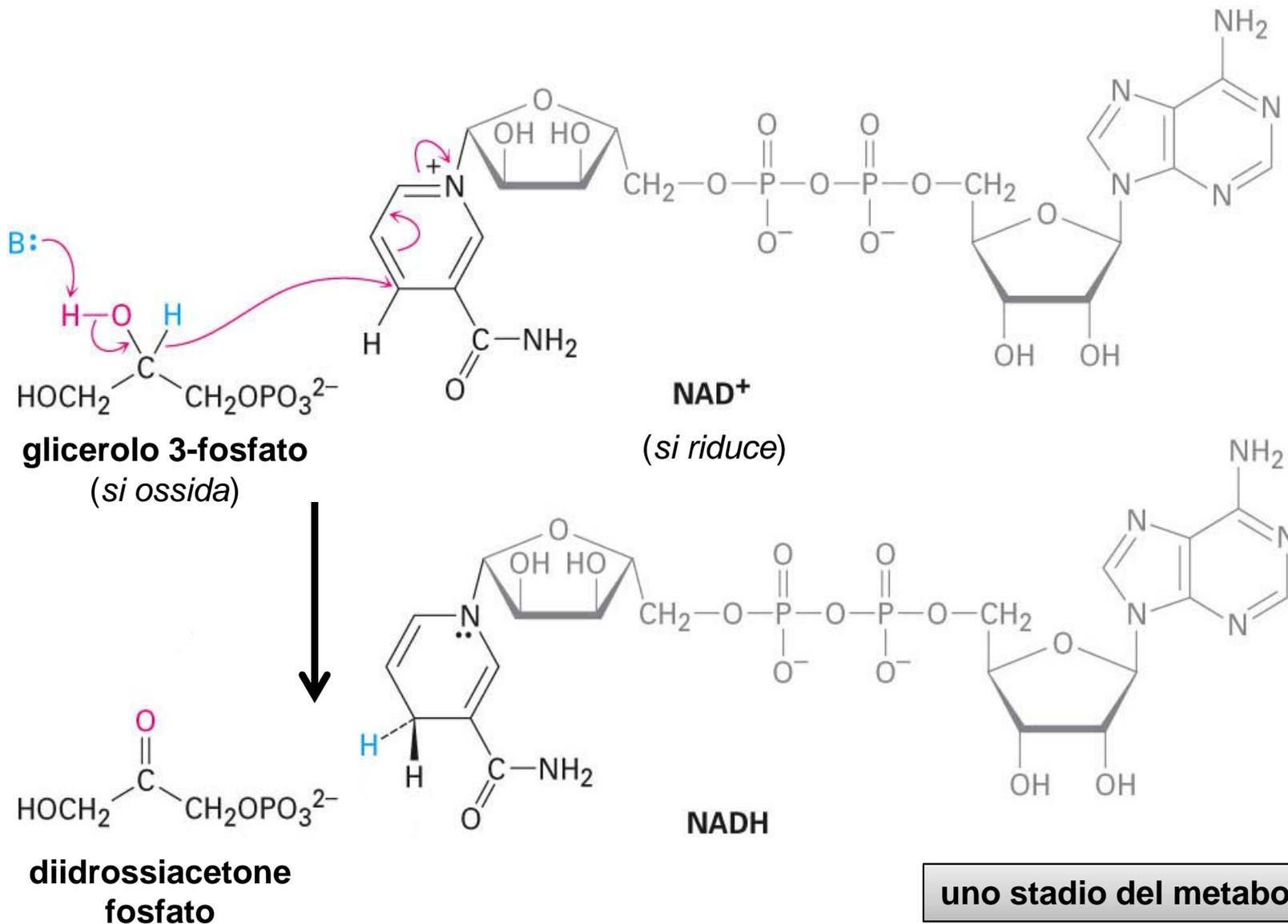
**ossidazione controllata**



# ossidazione biologica di alcoli

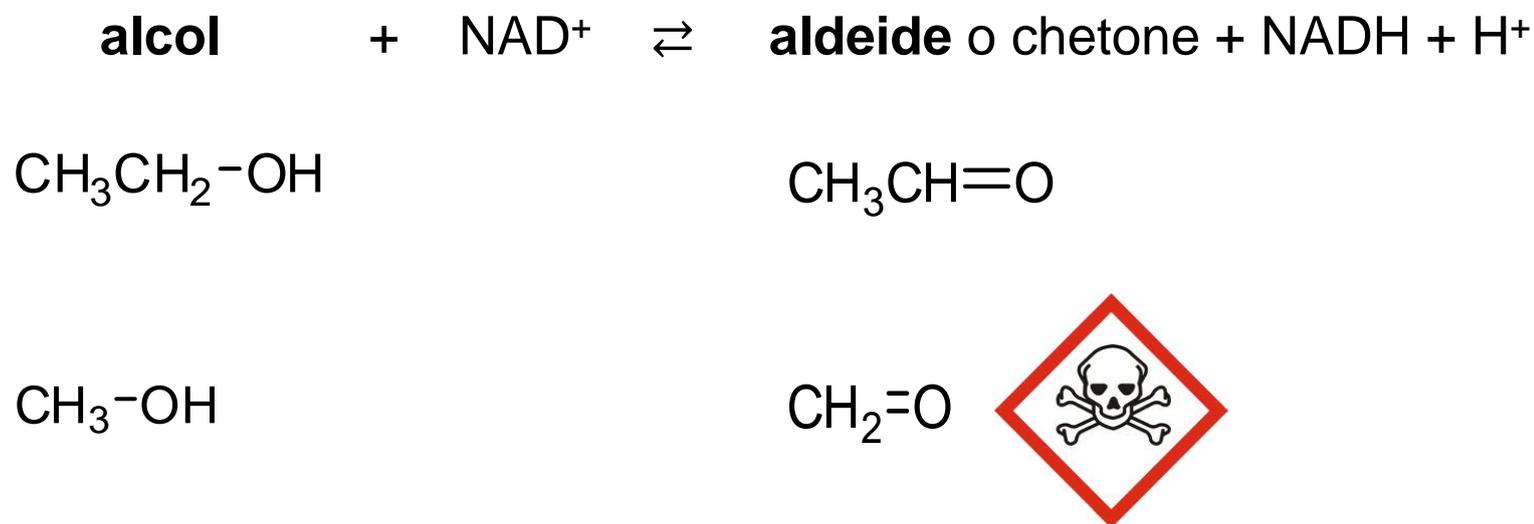
## Nicotinammide adenina dinucleotide

NAD<sup>+</sup> / NADH: coenzima ossidoriduttivo → traghetta elettroni



# metabolismo degli alcoli

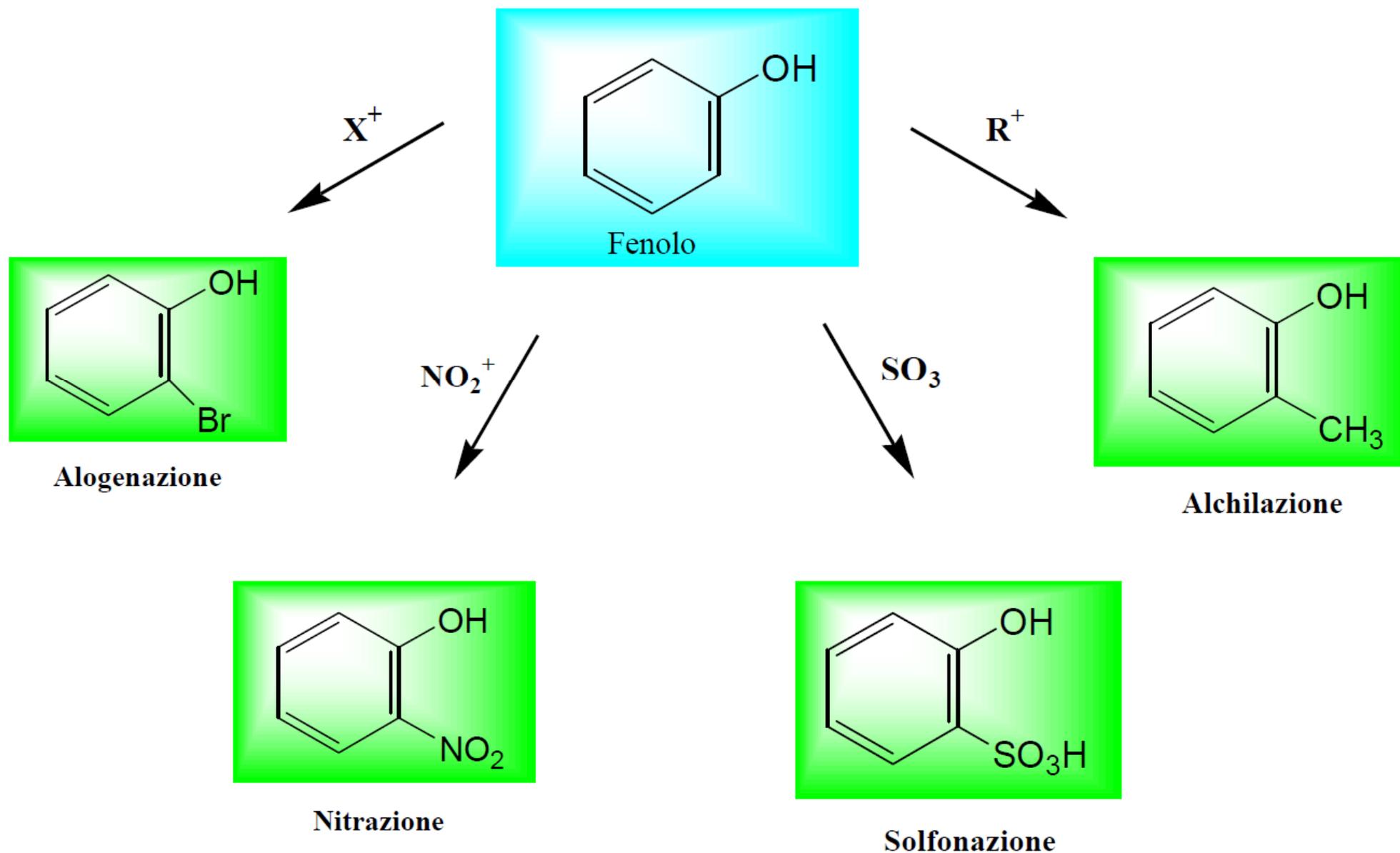
La **alcol deidrogenasi** è un enzima appartenente alla classe delle ossidoreduttasi, che catalizza la reazione:



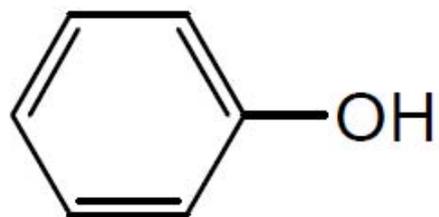
Nell'uomo e in molti altri animali il ruolo metabolico di questo enzima è quello di catabolizzare alcoli che altrimenti sarebbero tossici

# reazioni dei fenoli

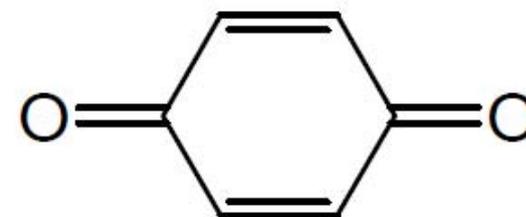
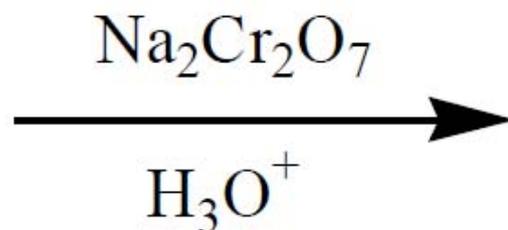
I fenoli reagiscono come nucleofili all'ossigeno (Williamson) ma non danno eliminazione né sostituzione nucleofila. Hanno la reattività tipica di un benzene sostituito fortemente attivato



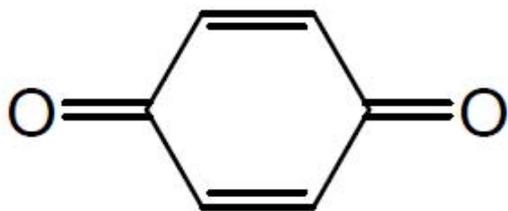
## ossidazioni di fenoli a chinoni



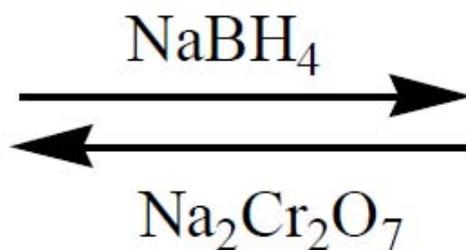
Fenolo



Benzochinone

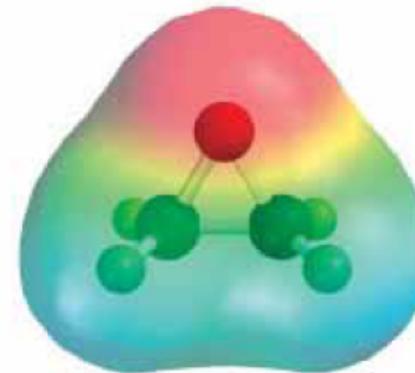
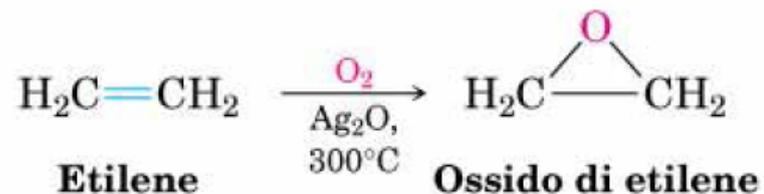


Benzochinone

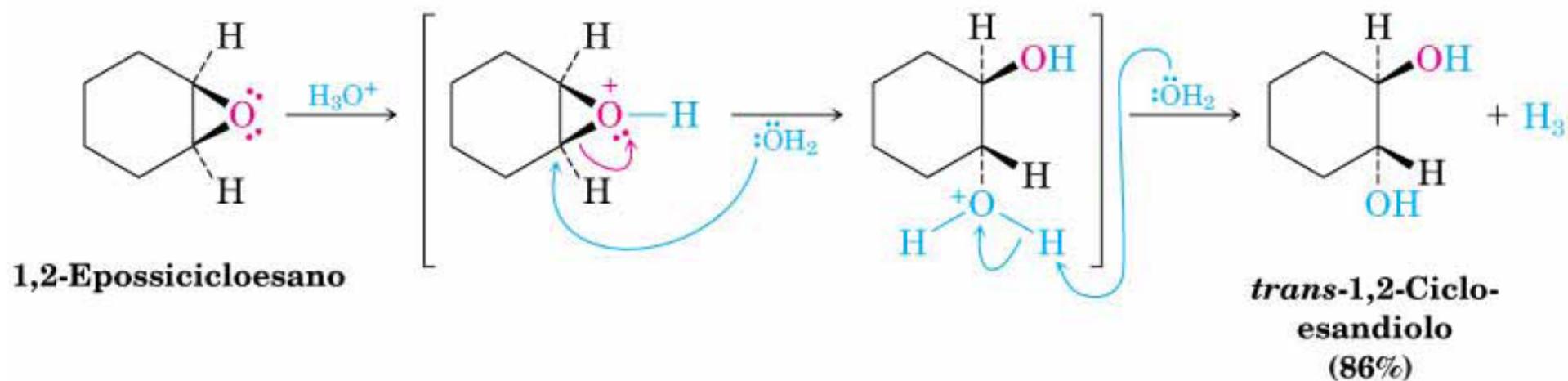
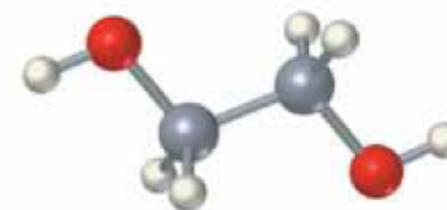
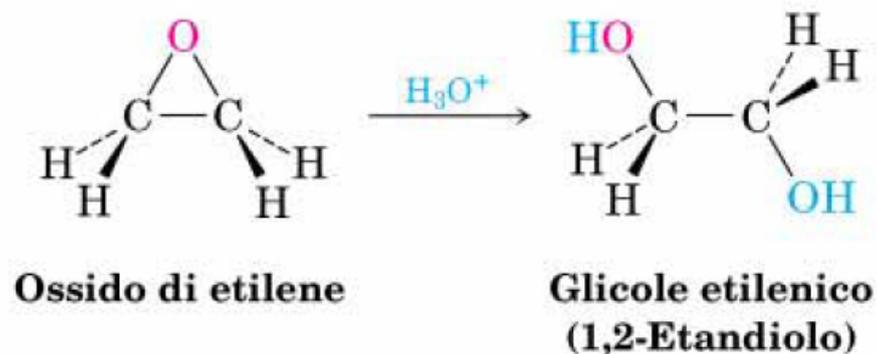


Idrochinone

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.

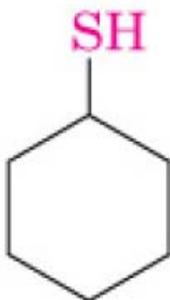


La reazione avviene con meccanismo  $S_N2$  catalizzato da acidi e porta al diolo ottenibile dall'alchene originario per addizione *anti*.

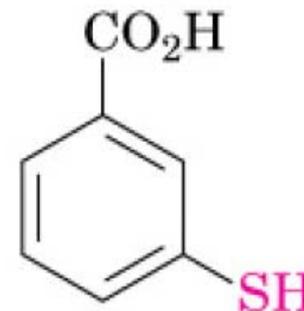




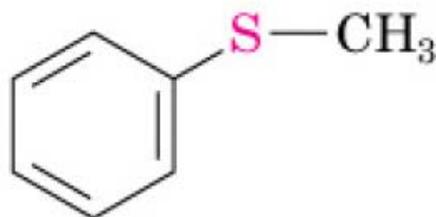
Etantiolo



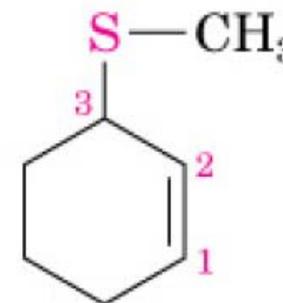
Cicloesantiolo

Acido *m*-mercaptobenzoico

Dimetil solfuro

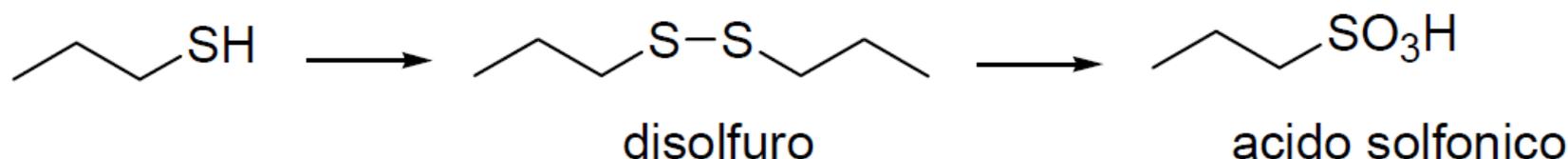
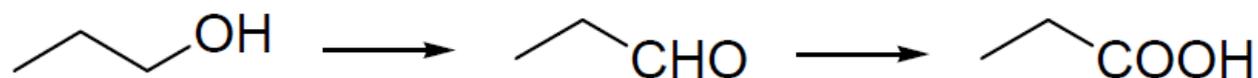


Metil fenil solfuro



3-(Metiltio)cicloesene

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 ( $\text{I}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) o addirittura di ossigeno. La reazione può essere invertita con riducenti quali  $\text{HSO}_3^-$  o  $\text{LiAlH}_4$ . (*bisolfito*)

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.

