

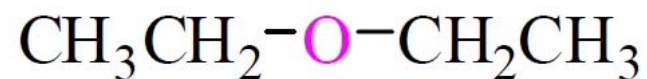
Chimica Organica

Alcoli, Fenoli ed Eteri

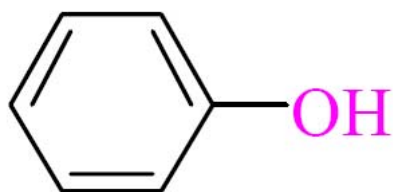
Composti organici che contengono legami singoli C-O



Alcol etilico
etanolo



Etere etilico
dietilere

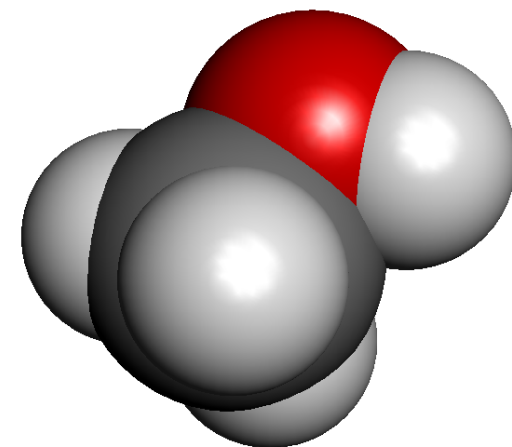


Fenolo
idrossibenzene

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

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

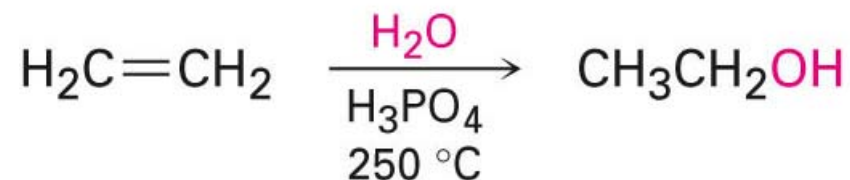
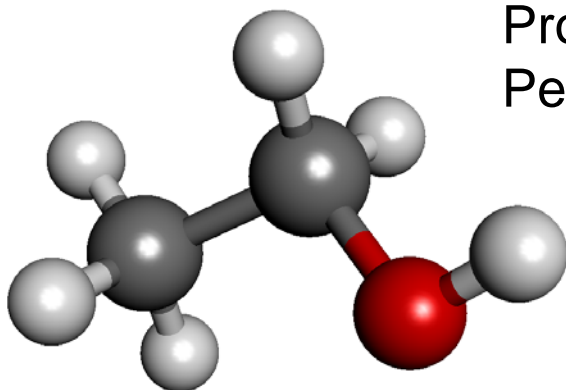
Si usa come solvente e come materia prima per produrre formaldeide e acido acetico



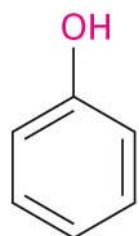
L'**etanolo** è stato uno dei primi composti sintetizzati e purificati (XII secolo)

Prodotto per fermentazione (da 9000 anni).

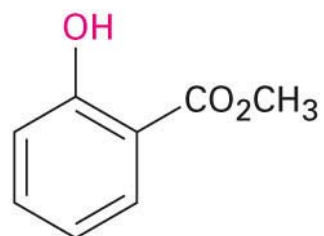
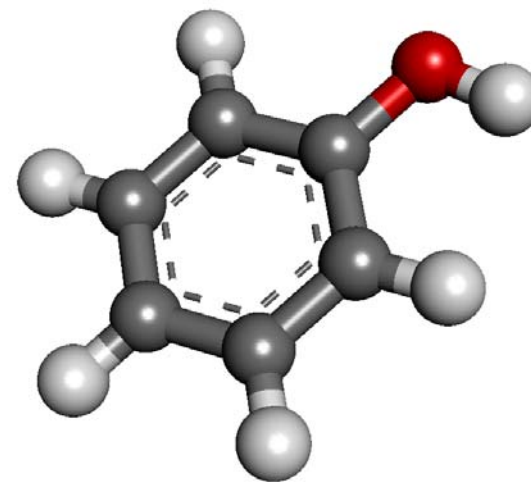
Per uso non alimentare si ottiene dall'idratazione dell'etilene:

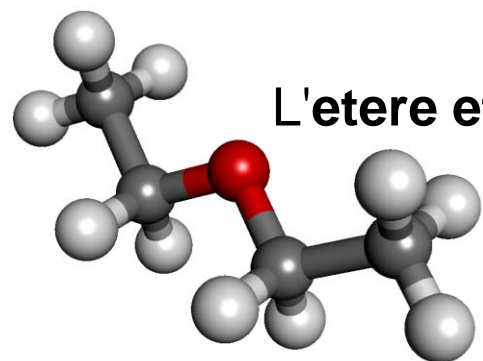
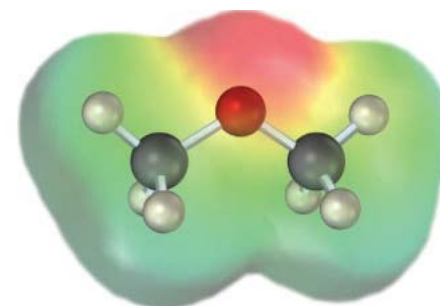
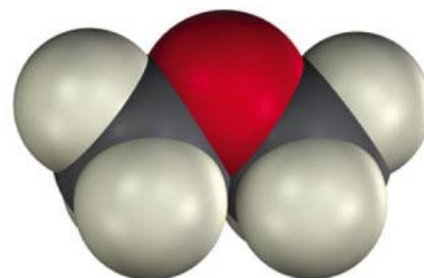
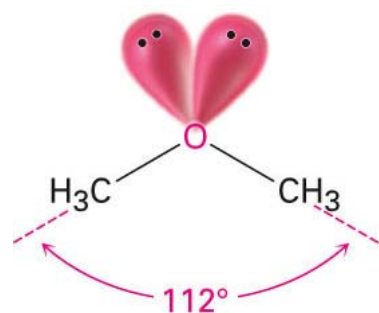


Largamente diffusi negli organismi viventi e come intermedi nelle sintesi industriali
(es. adesivi, disinfettanti ...)



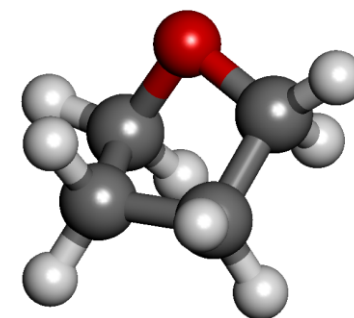
Fenolo

Salicilato di metile
(nell'olio di wintergreen)

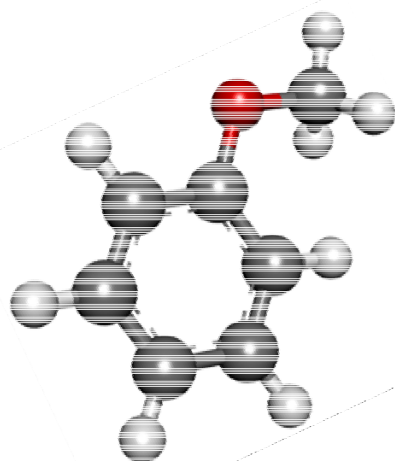


L'**etere etilico** ha una lunga storia di uso come anestetico o come solvente.

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



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

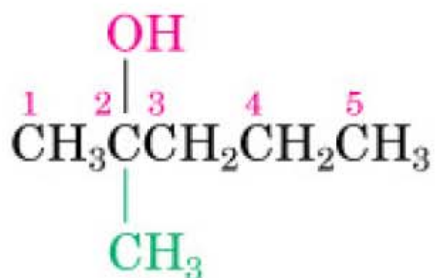


nomenclatura degli alcoli

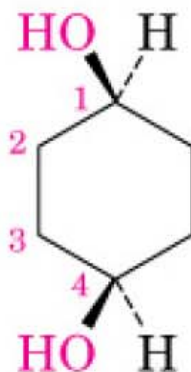
Si individua la catena di atomi di carbonio più lunga contenente il gruppo ossidrilico e si cambia la desinenza in *-olo*.

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

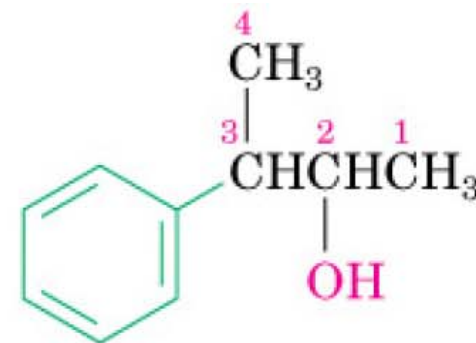
Si assegnano numero e nome a ciascun sostituito che vengano riportati in ordine alfabetico



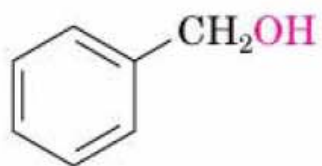
2-Metil-2-pentano



cis-1,4-Cicloesandio



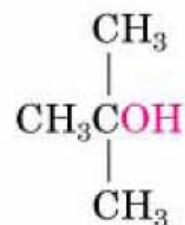
3-Fenil-2-butano



Alcol benzilico
(Fenil metanolo)



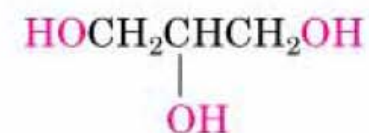
Alcol allilico
(2-Propen-1-olo)



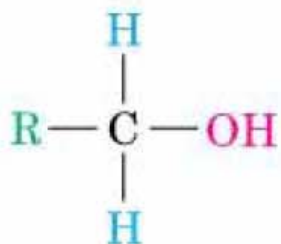
Alcol *tert*-butilico
(2-Metil-2-propanolo)



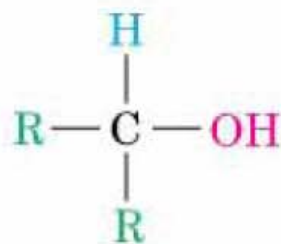
Glicole etilenico
(1,2-Etandiolo)



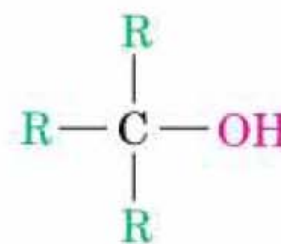
Glicerolo
(1,2,3-Propantriolo)



Alcol primario (1°)



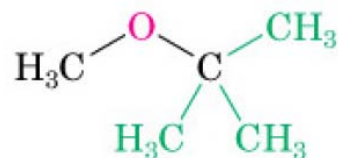
Alcol secondario (2°)



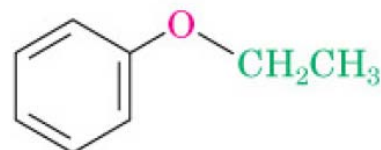
Alcol terziario (3°)

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

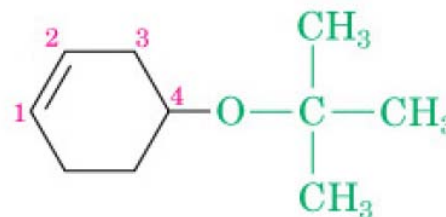


Etil fenil etere

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

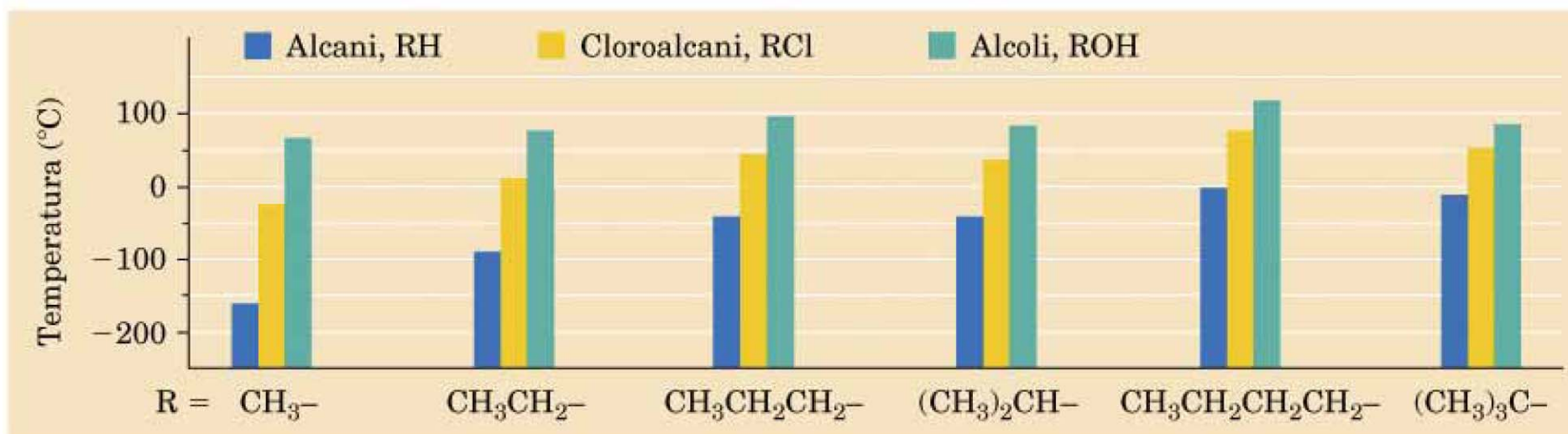


p-Dimetossi benzene

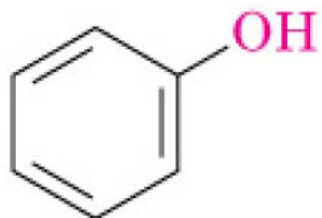


4-tert-Butossi-1-cicloesene

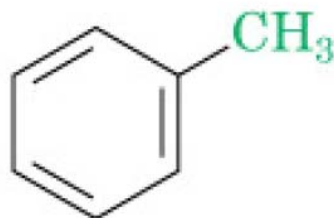
Legami intermolecolari di alcoli e fenoli



punti di ebollizione di alcani, cloroalcani e alcoli



Fenolo: p.e. = 181.7°C



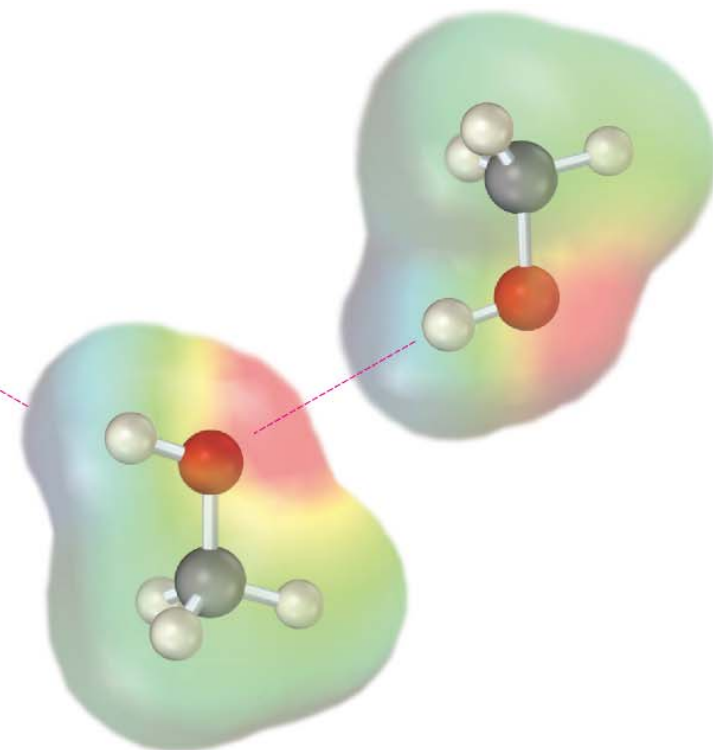
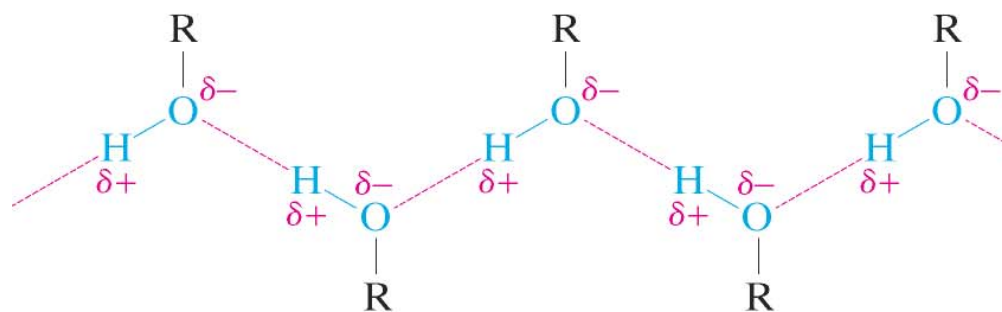
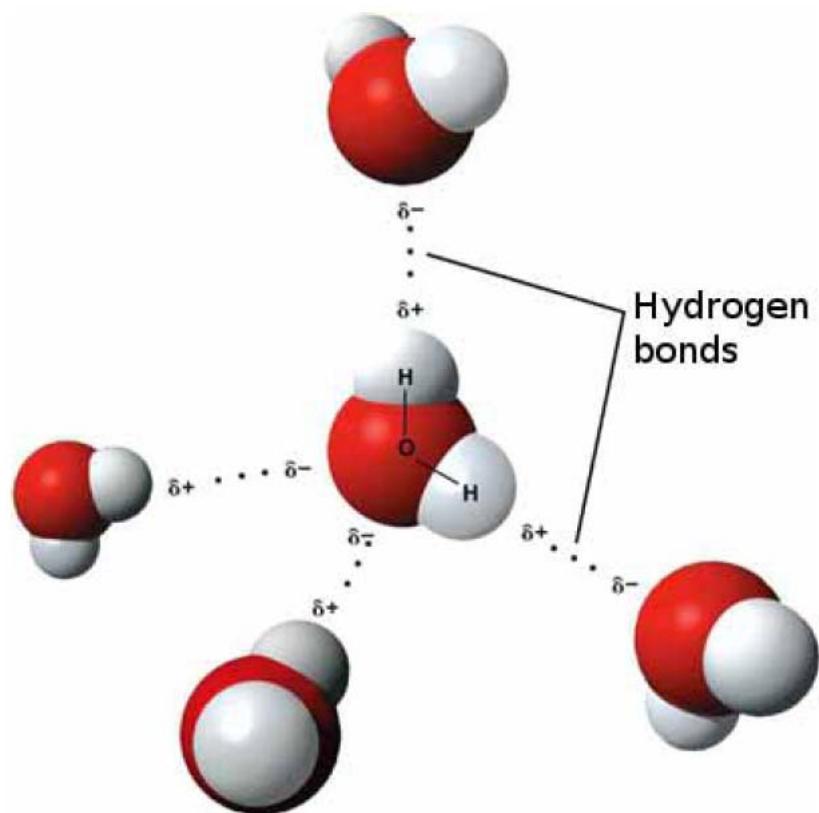
Toluene: p.e. = 110.6°C

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.

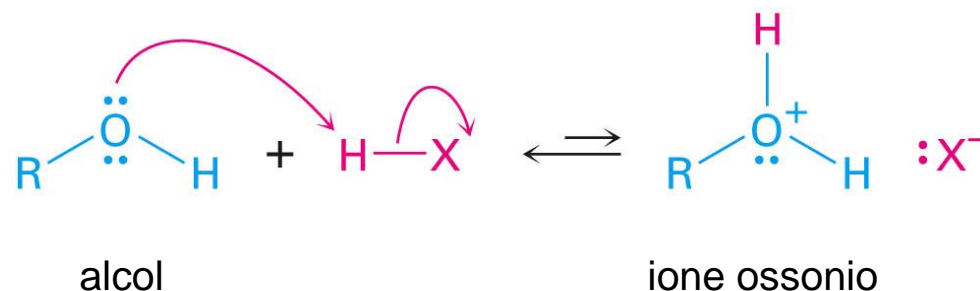
CH₂CH₃OH Etanolo (78 °C)

CH₃OCH₃ Dimetil etere (-24°C)

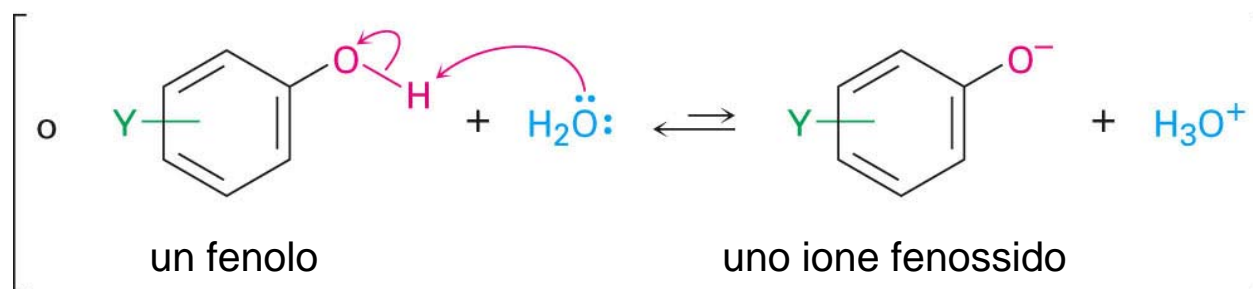
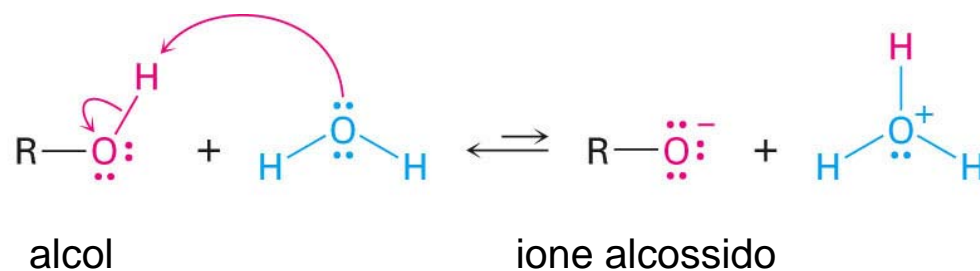


gli alcoli si comportano come basi debolissime: possono essere protonati da acidi forti per dare lo ione ossonio: ROH_2^+

come base



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




Reagiscono in misura limitata con idrossidi metallici (es. NaOH)

Reagiscono con metalli alcalini e basi forti come sodio idruro (NaH) e sodio ammidato (NaNH₂)

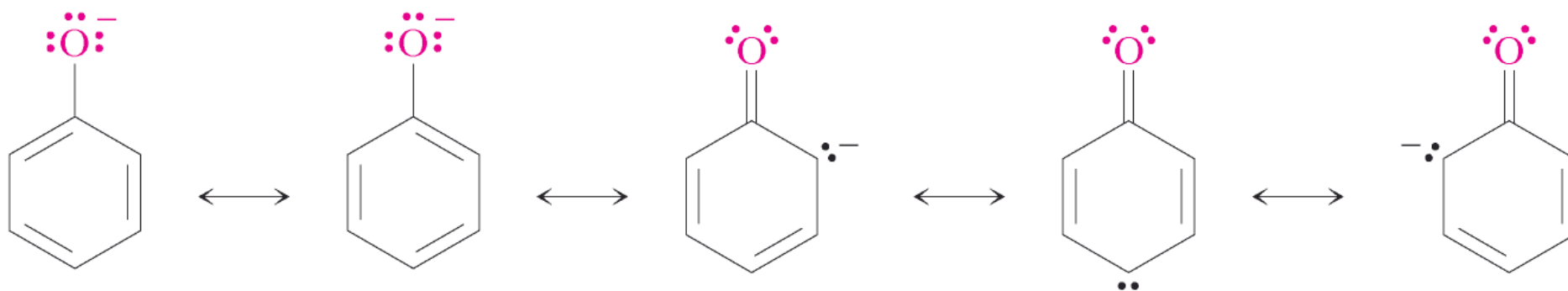
ordine di acidità

Valori inferiori di pK_a indicano una maggiore acidità

I fenoli sono più acidi dell'acqua

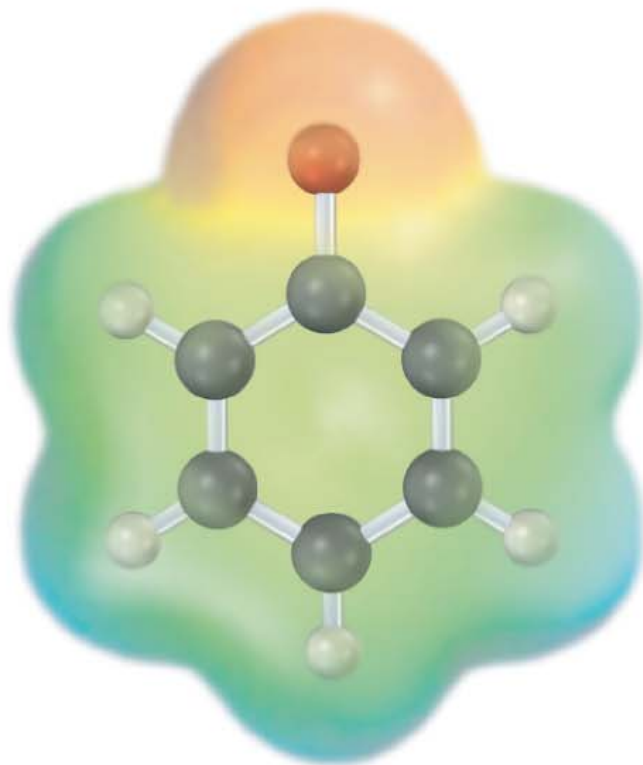
Compound	pK_a	
$(CH_3)_3COH$	18.00	Weaker acid
CH_3CH_2OH	16.00	
H_2O	15.74	
CH_3OH	15.54	
CH_3SH	10.3	
<i>p</i> -Methylphenol	10.17	
Phenol	9.89	
<i>p</i> -Nitrophenol	7.15	

acidità dei fenoli

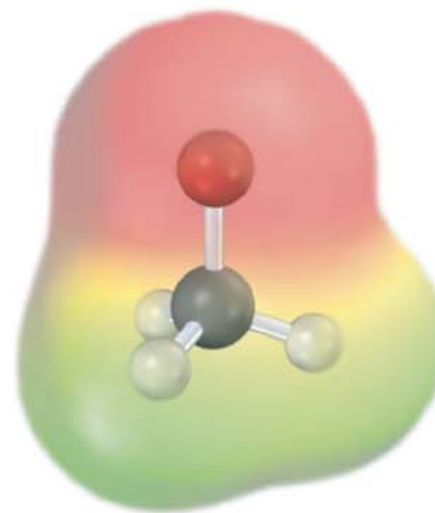


lo ione fenossido è stabilizzato per risonanza

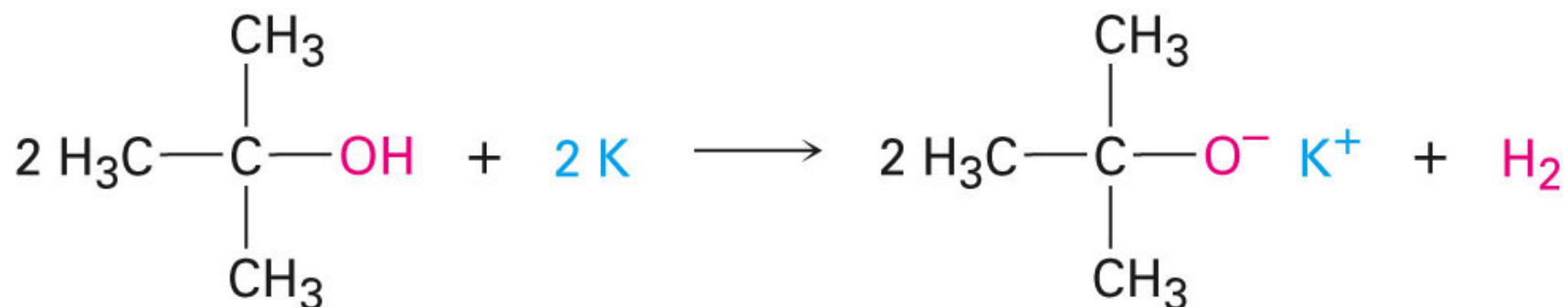
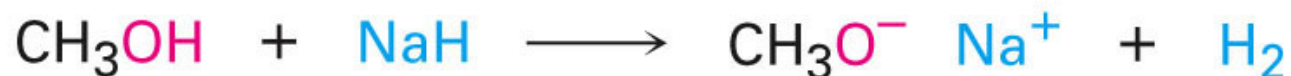
Ione fenossido



Ione metossido



preparazione alcossidi

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

metanolo

metossido di sodio

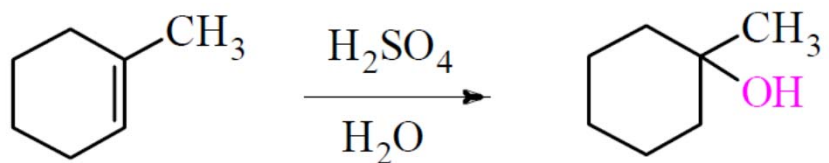


etanolo

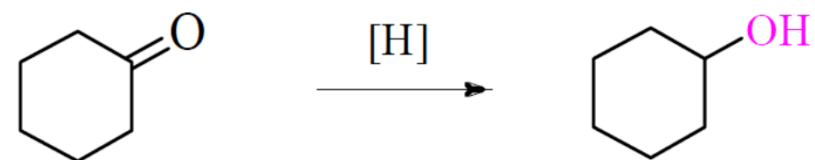
etossido di sodio

servono per reazioni successive (buoni nucleofili)

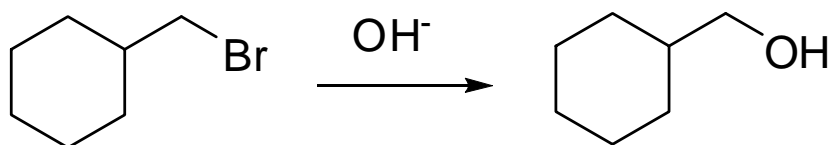
preparazione degli alcoli



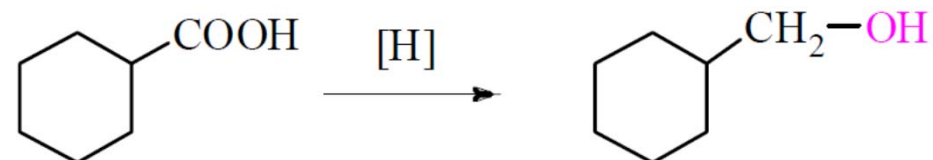
Addizione di H_2O ad alcheni (Markovnikov)



Riduzione di aldeidi e chetoni



Sostituzione di alogeni con OH^-



Riduzione di acidi carbossilici ed esteri

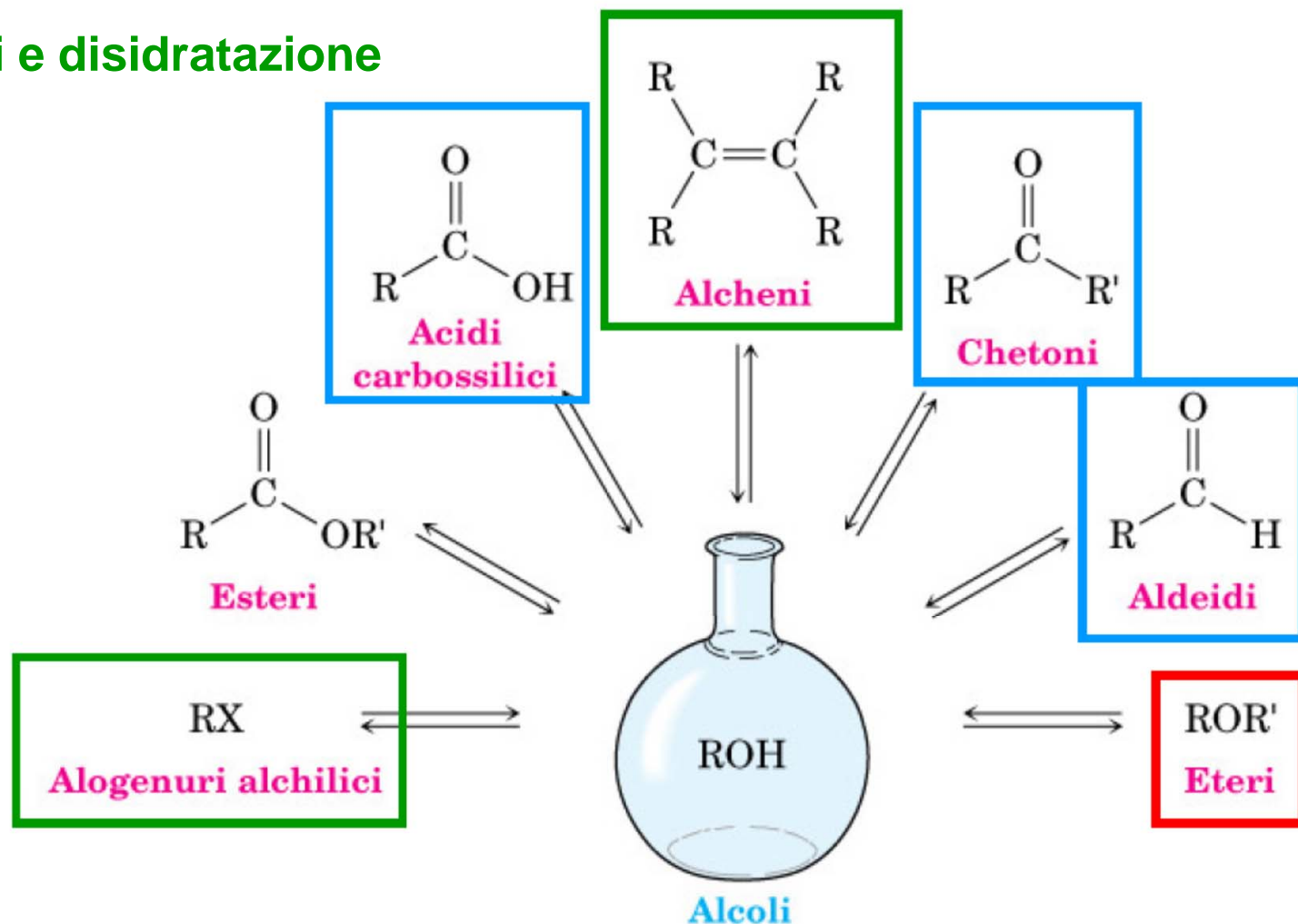
reazioni degli alcoli

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.

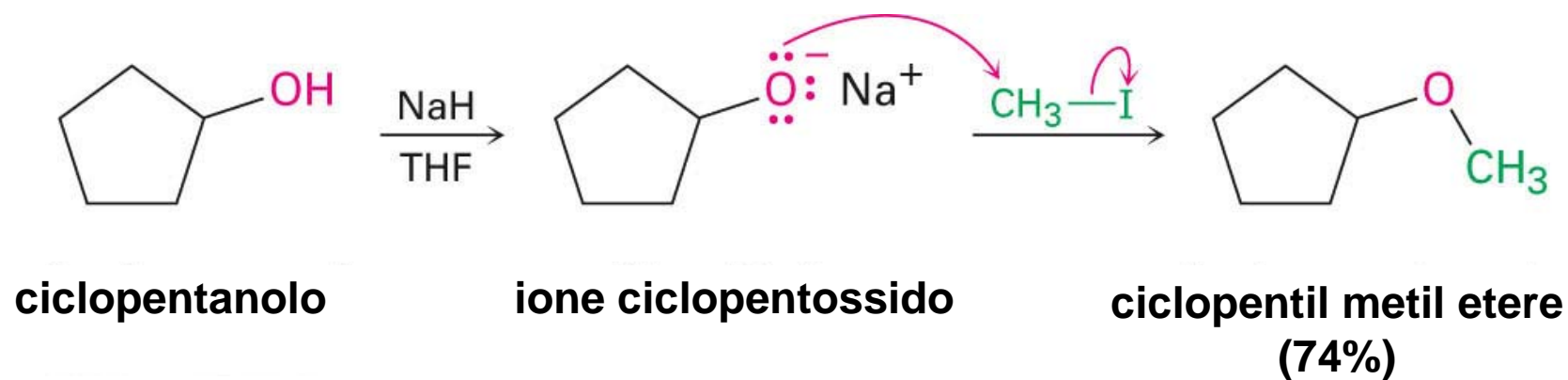
1. Sintesi degli eteri

2. Sintesi di alogenuri e disidratazione

3. Ossidazione

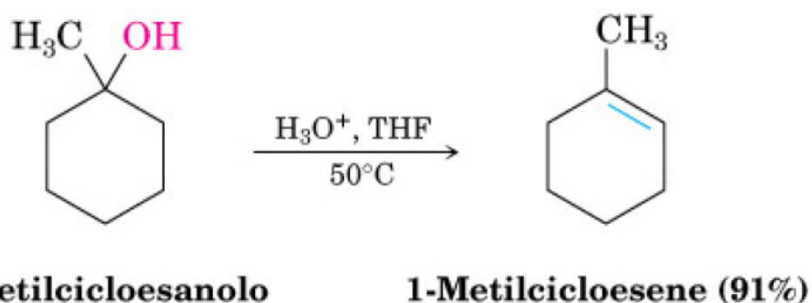
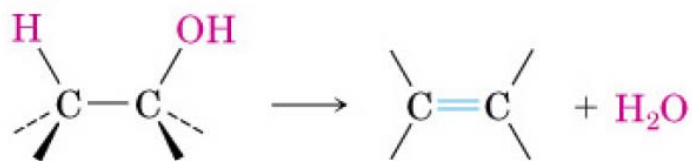


sintesi degli eteri (Williamson)



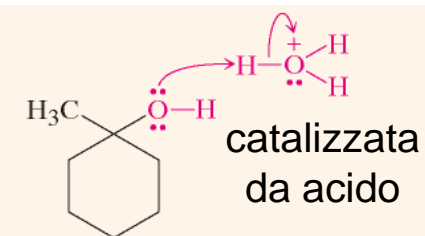
La sintesi di Williamson è una reazione di tipo S_N2

disidratazione di un alcol

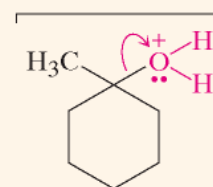


E' una reazione di eliminazione E1

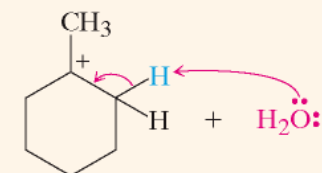
- 1 Due elettroni dell'atomo di ossigeno si legano a H^+ per dare un alcol protonato intermedio.



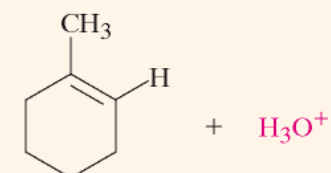
1



2



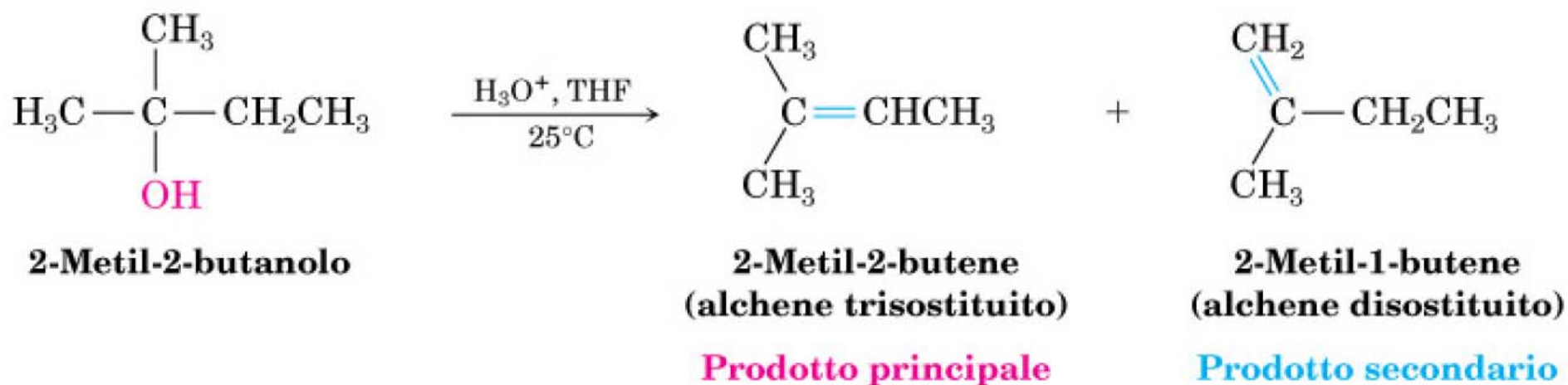
3



- 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 π dell'alchene e viene eliminato H^+ (un protone).

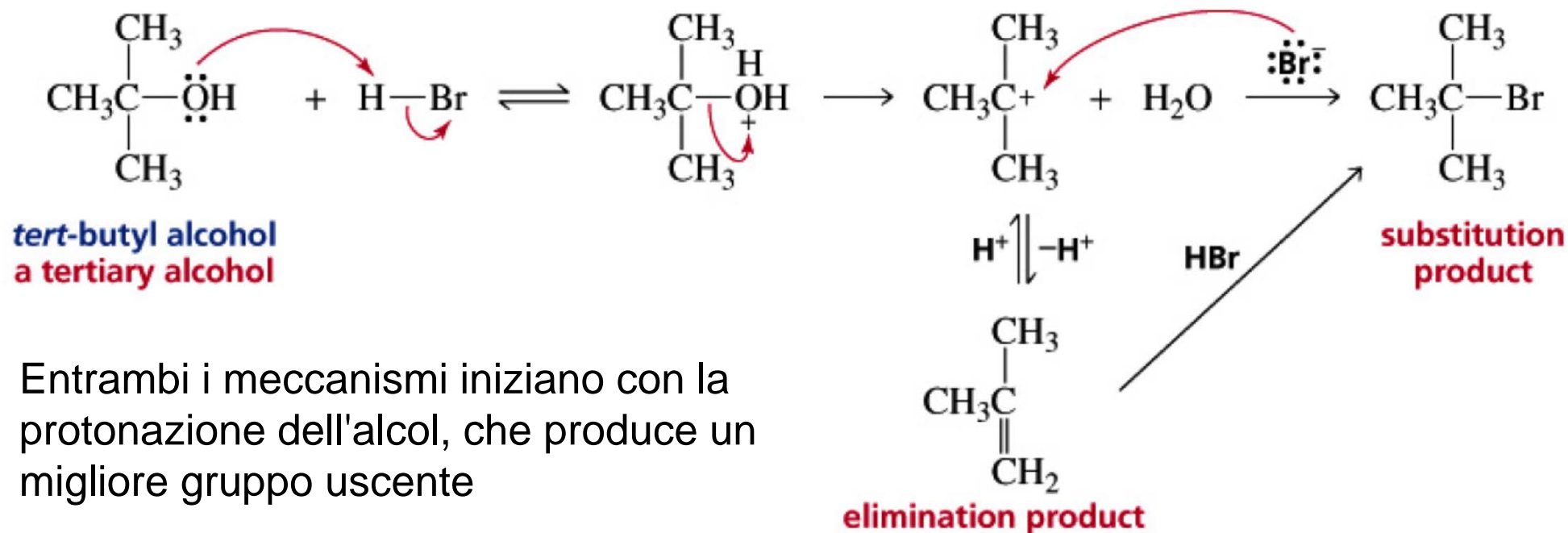
disidratazione di un alcol



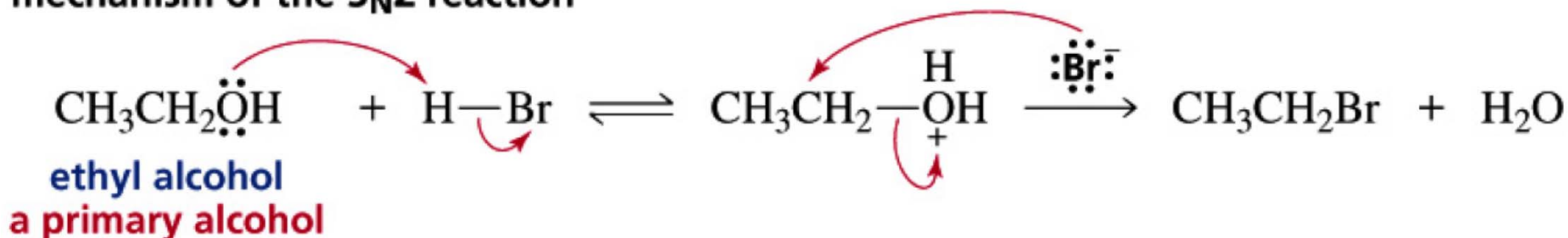
Viene seguita la regola di Zaitsev

sintesi degli alogenuri

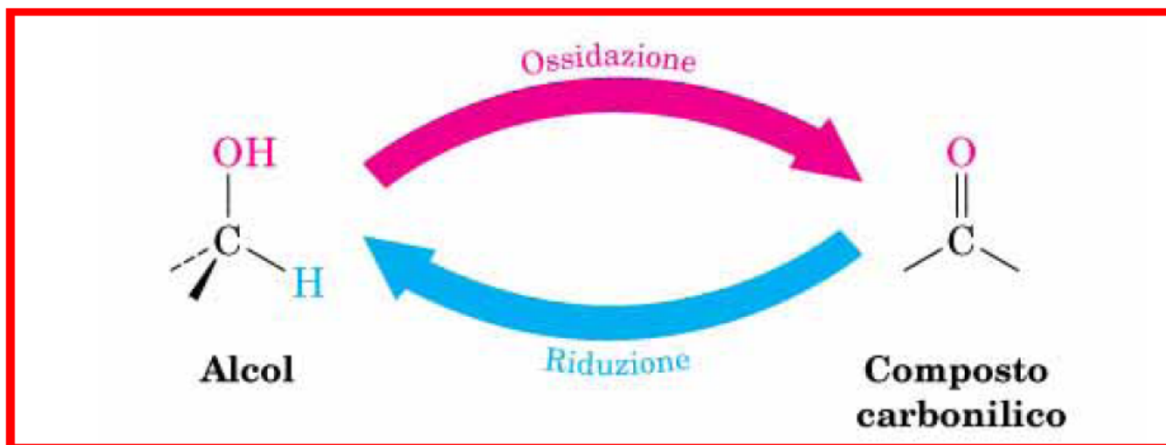
mechanism of the S_N1 reaction



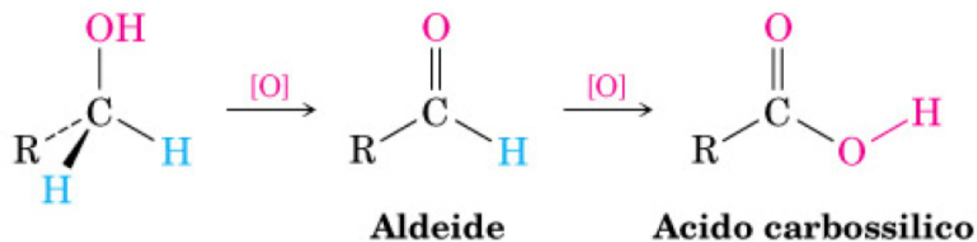
mechanism of the S_N2 reaction



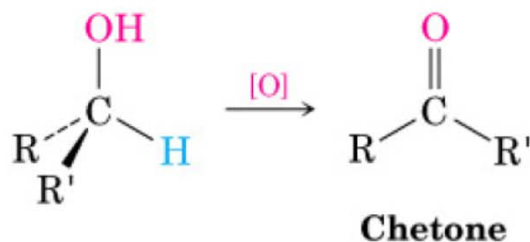
ossidazione degli alcoli



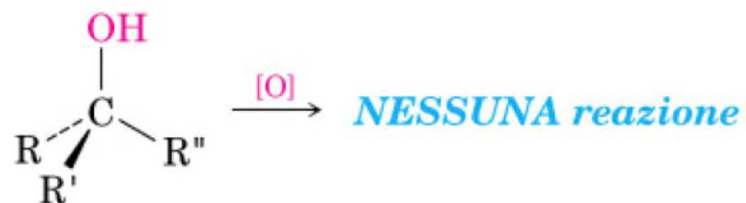
Alcol primario



Alcol secondario

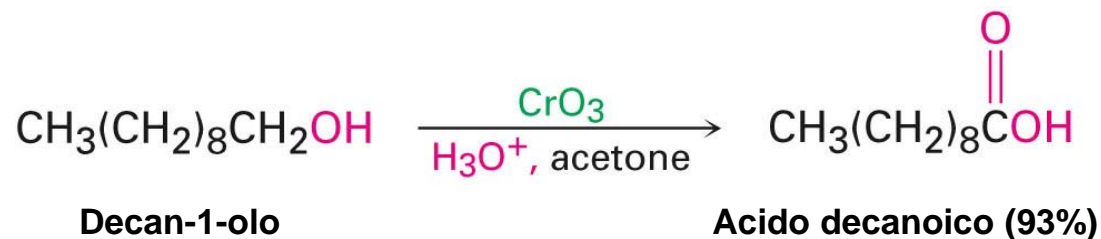


Alcol terziario

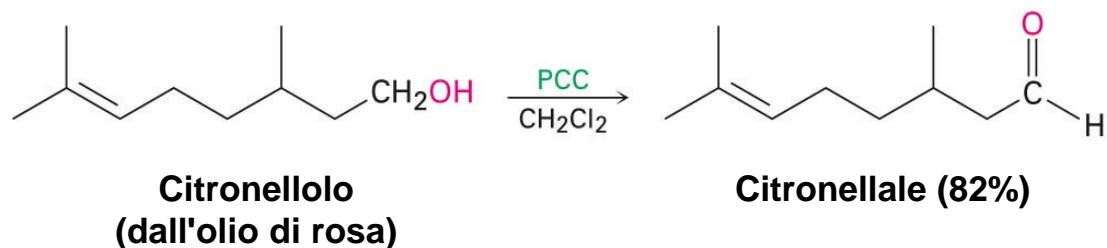


ossidazione degli alcoli

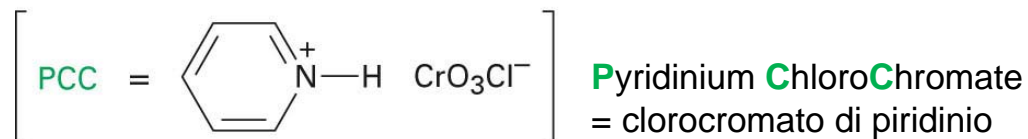
La maggior parte degli agenti ossidanti, come il triossido di cromo (CrO_3) in acidi acquosi, ossidano gli alcoli primari direttamente ad acidi carbossilici



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



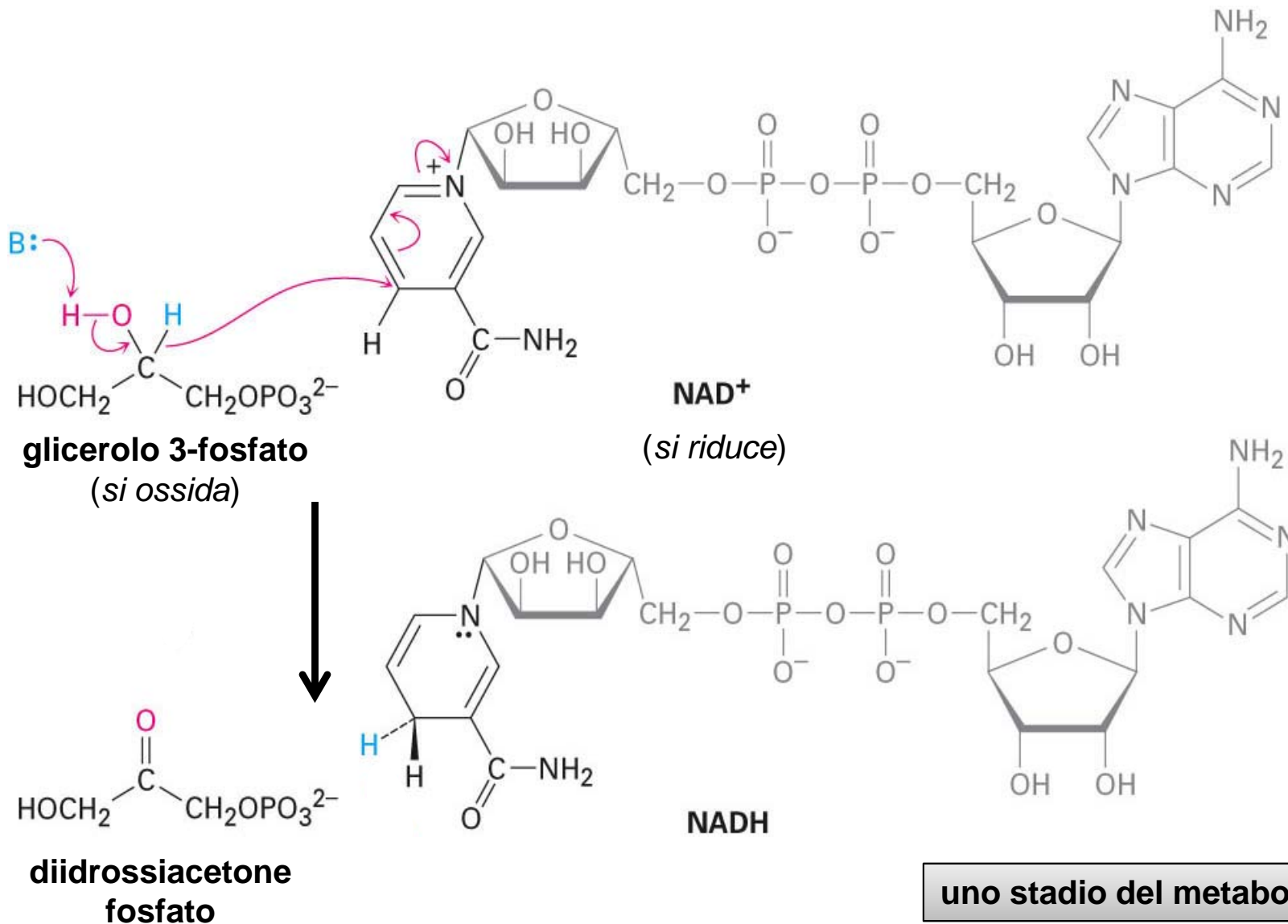
ossidazione controllata



ossidazione biologica di alcoli

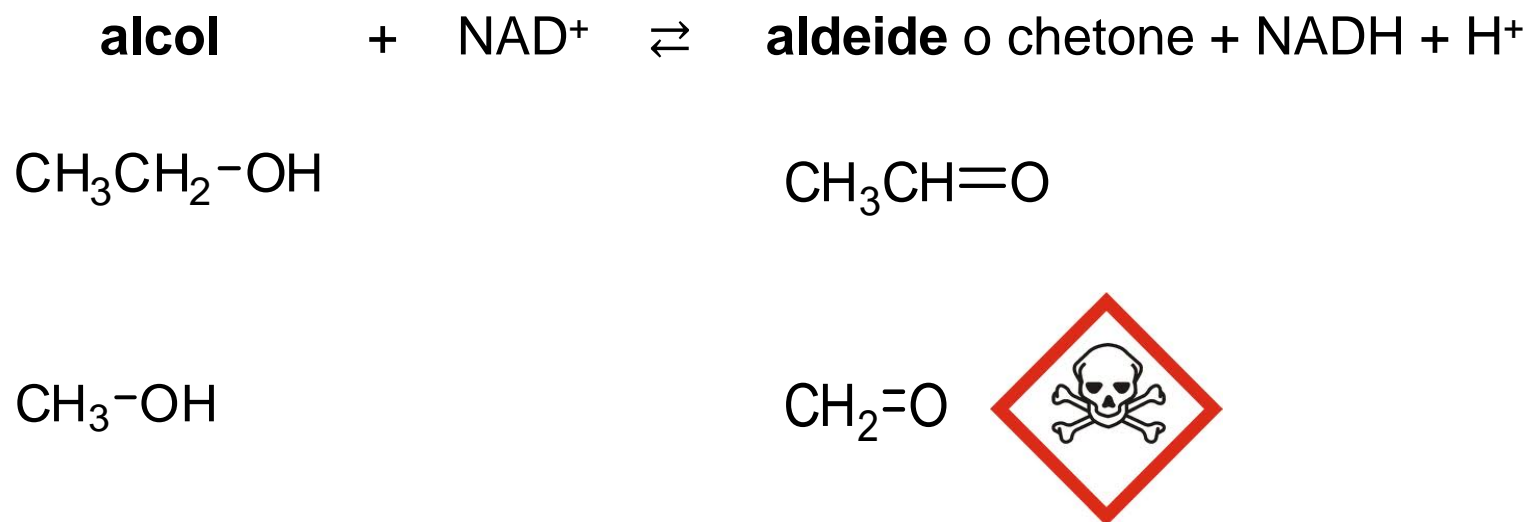
Nicotinammide adenina dinucleotide

NAD⁺ / NADH: coenzima ossidoriduttivo → traghetta elettroni



metabolismo degli alcoli

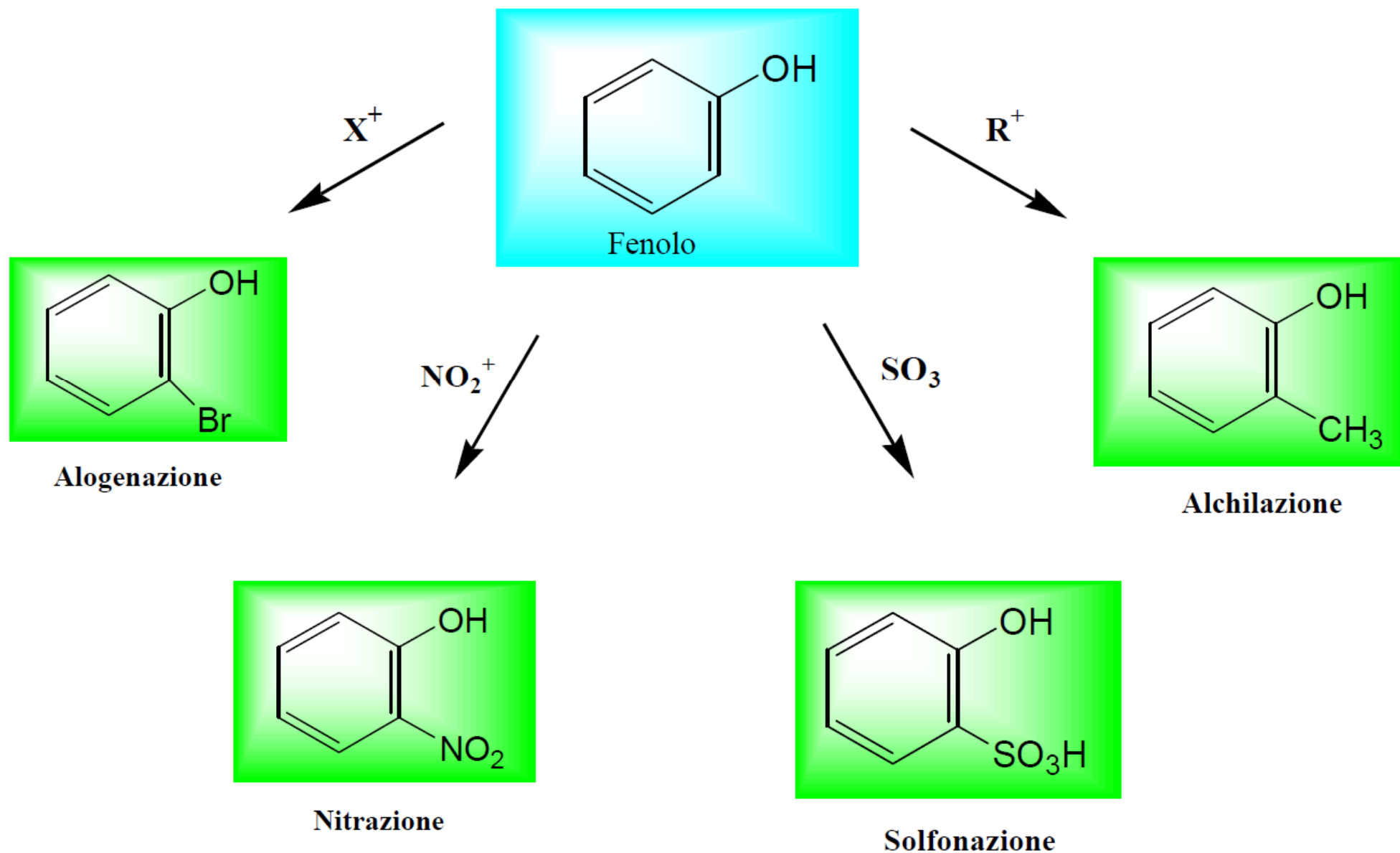
La **alcol deidrogenasi** è un enzima appartenente alla classe delle ossidoreduttasi, che catalizza la reazione:



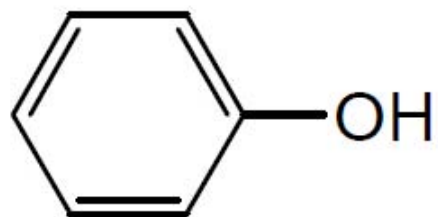
Nell'uomo e in molti altri animali il ruolo metabolico di questo enzima è quello di catabolizzare alcoli che altrimenti sarebbero tossici

reazioni dei fenoli

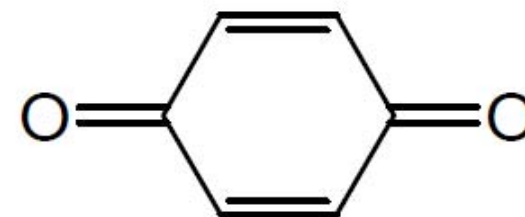
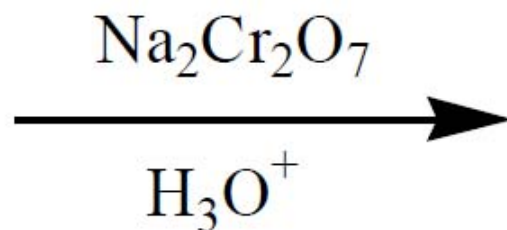
I fenoli reagiscono come nucleofili all'ossigeno (Williamson) ma non danno eliminazione né sostituzione nucleofila. Hanno la reattività tipica di un benzene sostituito fortemente attivato



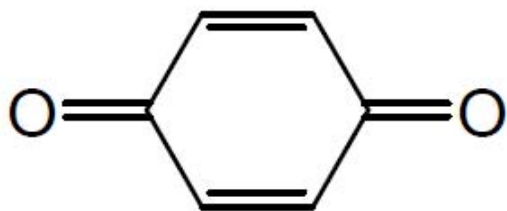
ossidazioni di fenoli a chinoni



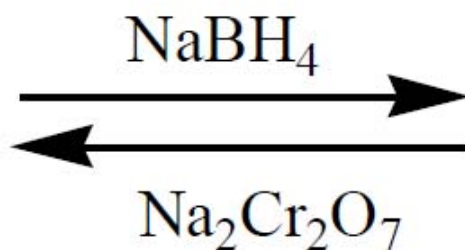
Fenolo



Benzochinone

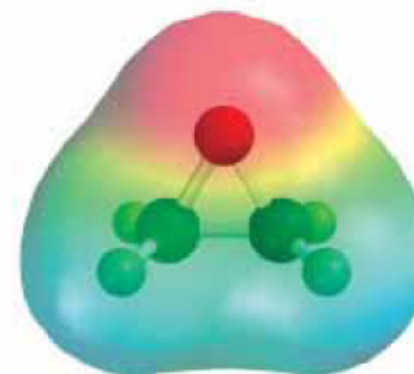
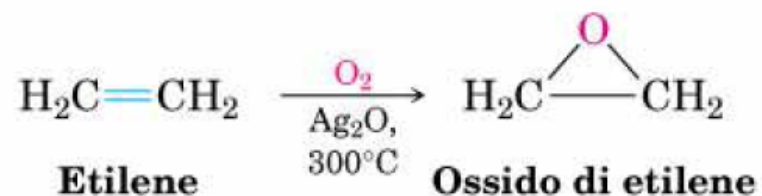


Benzochinone

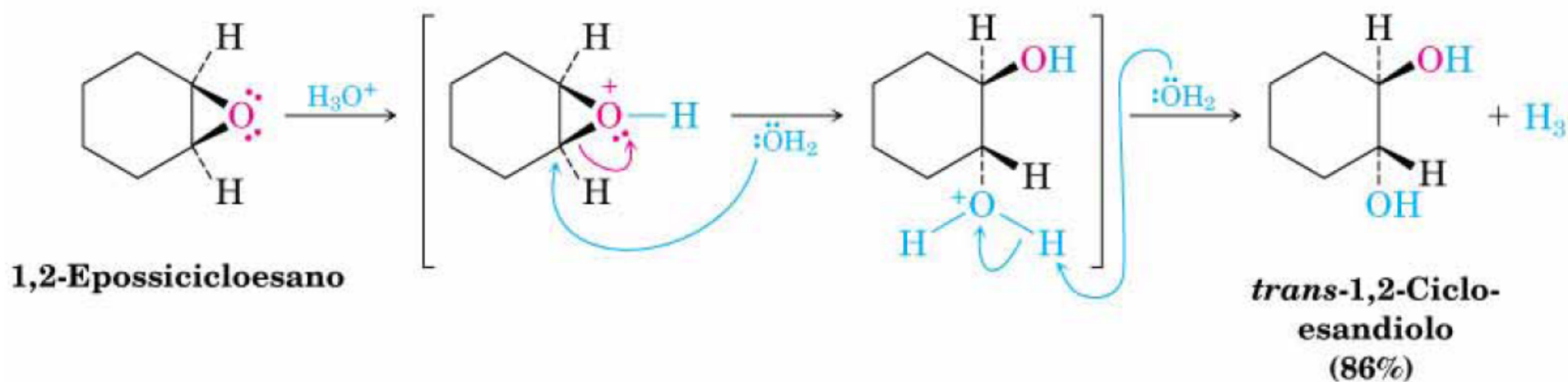
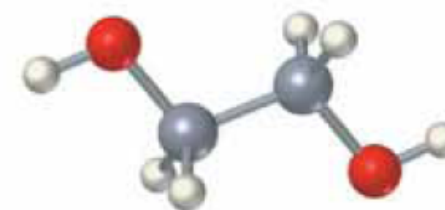
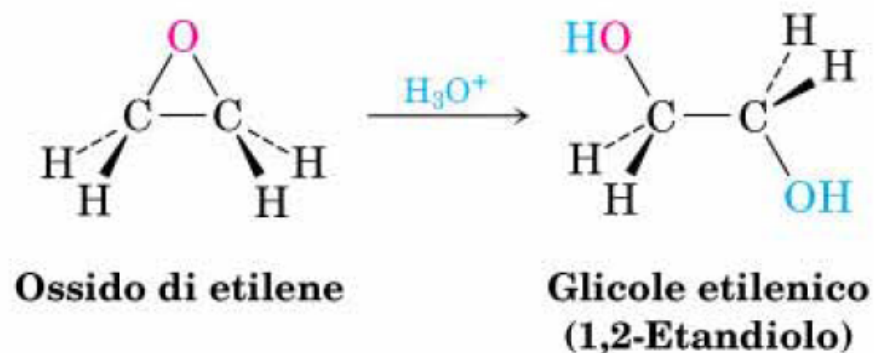


Idrochinone

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.

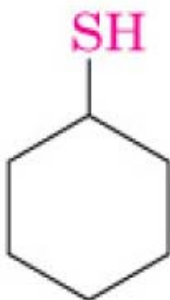


La reazione avviene con meccanismo S_N2 catalizzato da acidi e porta al diolo ottenibile dall'alchene originario per addizione *anti*.

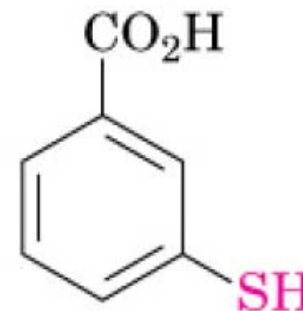




Etantiolo



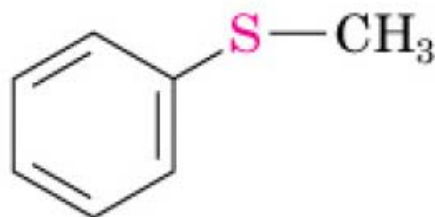
Cicloesantiolo



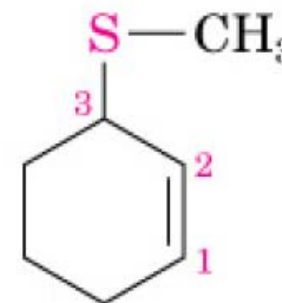
Acido *m*-mercaptobenzoico



Dimetil solfuro

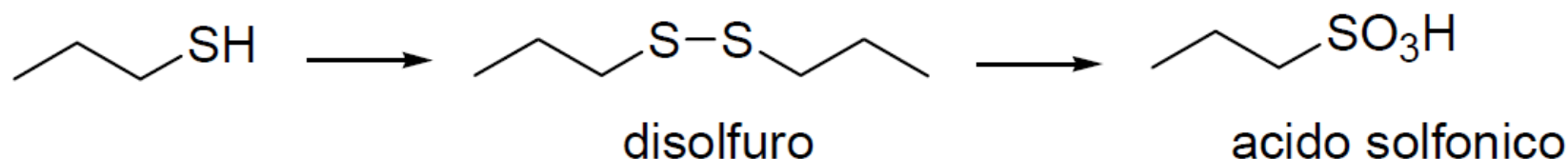
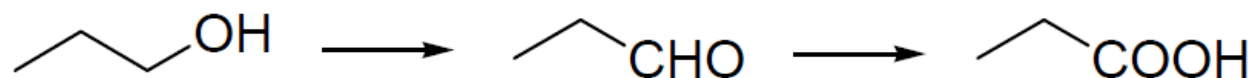


Metil fenil solfuro



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 (I_2 , H_2O_2) o addirittura di ossigeno. La reazione può essere invertita con riducenti quali HSO_3^- o 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.

