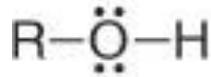
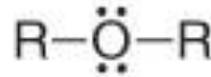


Alcoli, eteri ed epossidi

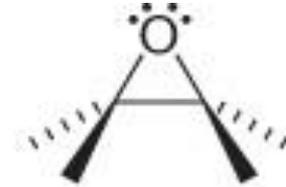
Introduzione



alcohol

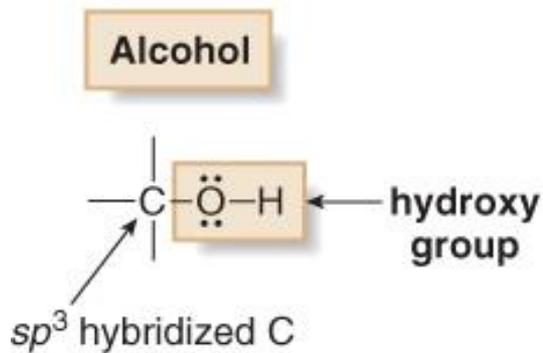


ether

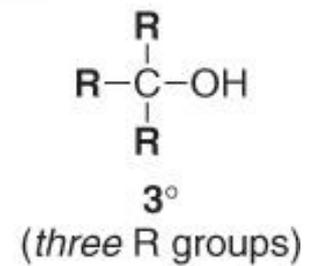
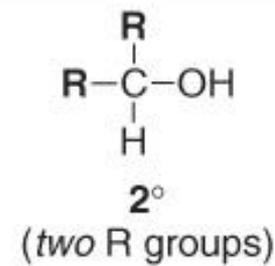
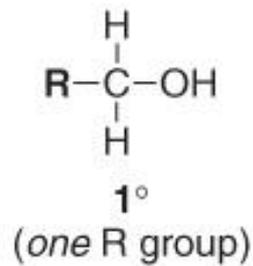


epoxide

- **Gli alcoli** contengono un gruppo ossidrilico (OH) legato a un atomo di carbonio ibridato sp^3 .



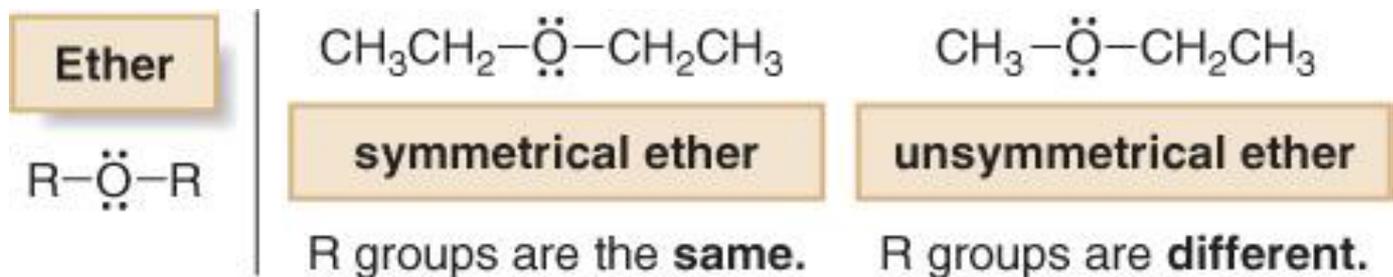
Classification of alcohols



- I composti che hanno un gruppo ossidrilico legato a un atomo di carbonio ibridato sp^2 - **enoli** e **fenoli** – reagiscono in maniera diversa dagli alcoli.



- **Gli eteri** hanno due gruppi alchilici legati a un atomo di ossigeno.



- Gli **epossidi** sono eteri con un atomo di ossigeno inserito in un anello a tre termini. Gli epossidi sono chiamati anche **ossirani**.



epoxide or oxirane

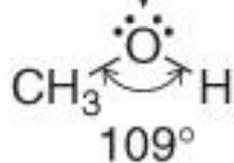
An epoxide is a special type of ether.

- L'angolo di legame C—O—C di un epossido deve essere di 60° (considerevole deviazione dall'angolo di legame tetraedrico di 109.5°). **Per questo motivo l'anello degli epossidi è sottoposto a tensione angolare, che li rende molto più reattivi degli altri eteri.**

Strutture e legami

- L'atomo di ossigeno in alcoli, eteri ed epossidi è ibridato sp^3 . Alcoli ed eteri hanno una forma ripiegata come quella di H_2O .
- L'angolo di legame intorno all'atomo di O in un alcol o in un etere è simile all'angolo di legame tetraedrico di 109.5° .
- Poichè l'O è molto più elettronegativo del carbonio e dell'idrogeno, i legami C—O e O—H sono polari.

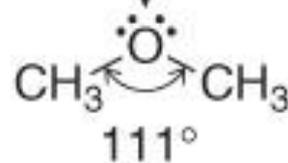
sp^3 hybridized



=



sp^3 hybridized



=

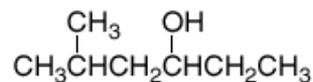


Nomenclatura degli alcoli

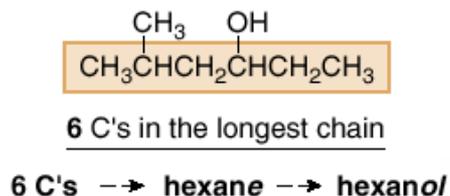
Nel caso degli alcoli il suffisso è **-olo**.

- individuare come **catena principale** quella più lunga contenente il gruppo **OH**;
- **numerare** la catena principale in modo che al gruppo **OH** sia attribuito l'**indice più basso** (questi hanno la precedenza anche sui doppi e tripli legami);
- **riportare** nel nome tutti i gruppi che dipartono dalla catena principale considerandoli come **sostituenti** e indicando l'indice dell'atomo su cui questi risultano attaccati (utilizzare le stesse regole di ordine alfabetico e priorità di numerazione dei casi controversi già viste in precedenza);
- Se nella molecola sono presenti gruppi funzionali di priorità superiore a quella di OH allora il gruppo **-OH** deve essere considerato gruppo **sostituente** e indicato con il termine **idrossi-**.

Example Give the IUPAC name of the following alcohol:



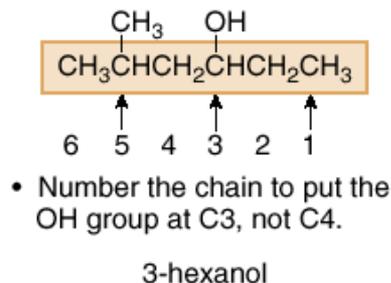
Step [1] Find the longest carbon chain containing the carbon bonded to the OH group.



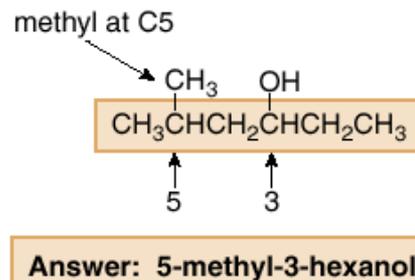
- Change the **-e** ending of the parent alkane to the suffix **-ol**.

Step [2] Number the carbon chain to give the OH group the lower number, and apply all other rules of nomenclature.

a. **Number** the chain.

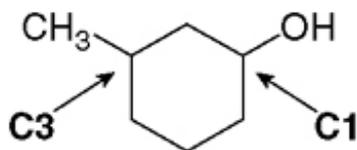


b. **Name** and **number** the substituents.



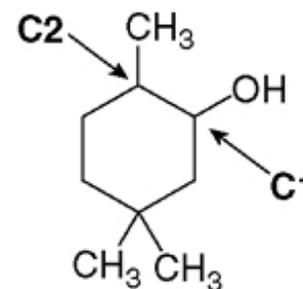
- Quando un gruppo OH è legato a un anello, l'anello viene numerato a partire dal gruppo OH.
- Poichè il gruppo funzionale è sempre al C1, il numero 1 è di solito omissso dal nome.
- L'anello è quindi numerato in senso orario o antiorario, in modo da dare al sostituyente successivo il numero più basso.

Figura 9.1
Nomenclatura
degli alcoli ciclici



3-methylcyclohexanol

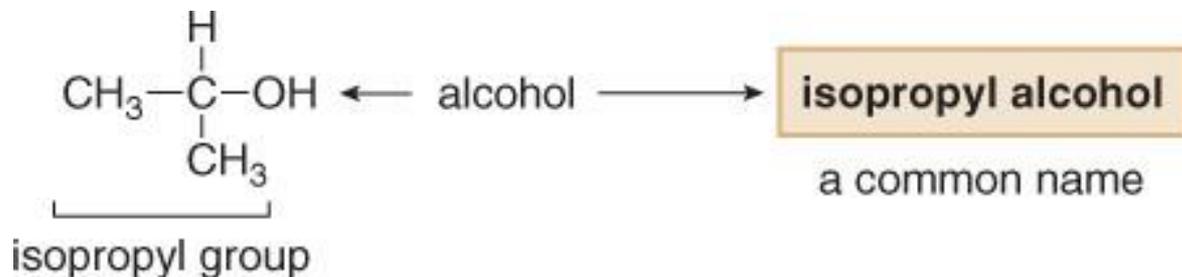
[The OH group is at C1; the second substituent (CH₃) gets the lower number.]



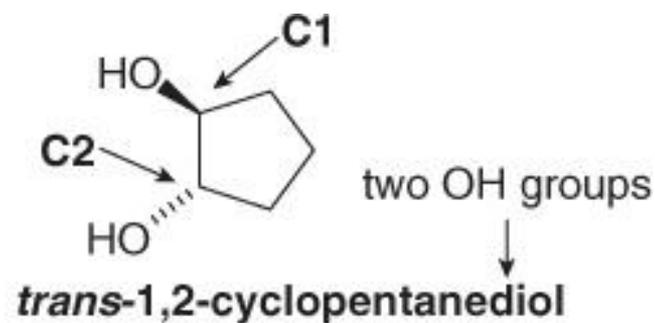
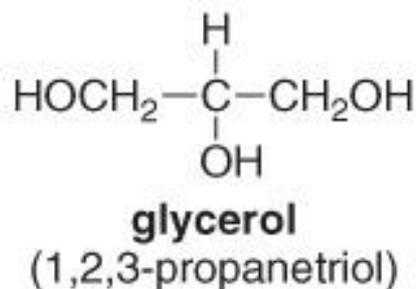
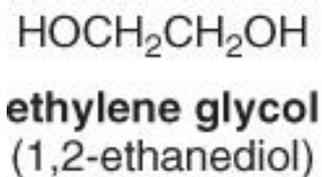
2,5,5-trimethylcyclohexanol

[The OH group is at C1; the second substituent (CH₃) gets the lower number.]

- **Per alcoli semplici si usano spesso dei nomi comuni. Per assegnare un nome comune:**
 - **Nominare tutti gli atomi di carbonio di una molecola come un singolo gruppo alchilico.**
 - **Aggiungere il termine alcol, separando le due parole con uno spazio.**



- I composti con **due gruppi ossidrilici** sono chiamati **dioli** o **glicoli**.

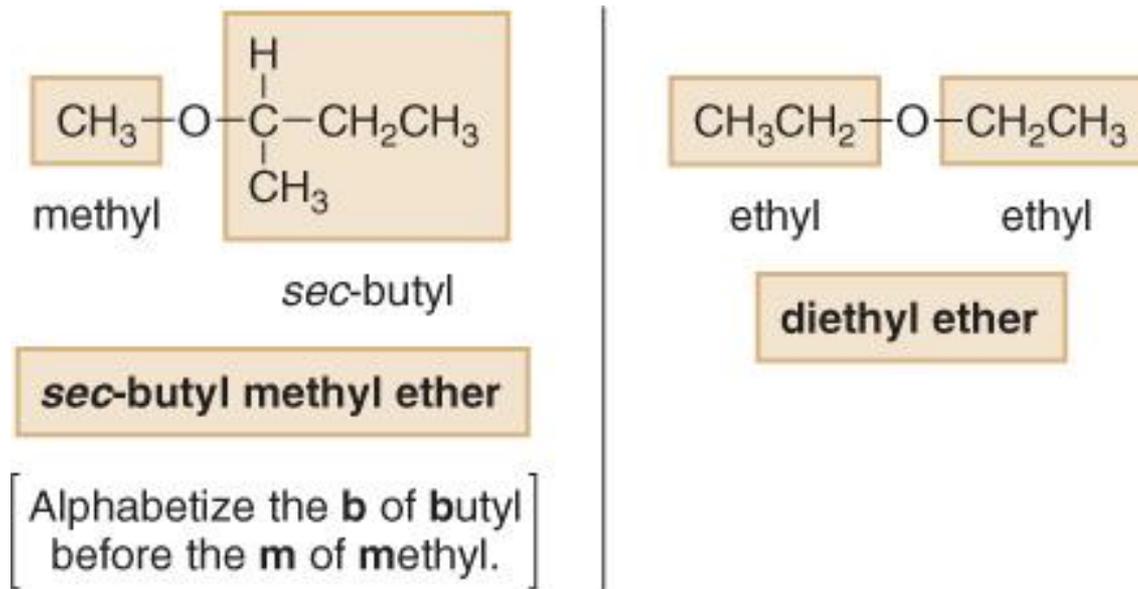


Common names are usually used for these simple compounds.

Numbers are now needed to show the location of **two** OH groups.

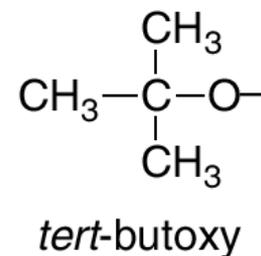
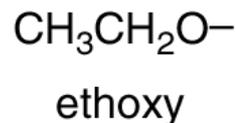
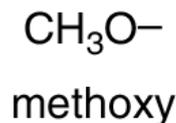
Nomenclatura degli eteri

- Agli eteri semplici vengono generalmente assegnati nomi comuni. Per assegnare un nome comune:
 - **Nominare entrambi i gruppi alchilici legati all'ossigeno, metterli in ordine alfabetico, e aggiungere la parola etere.**
 - **Per gli eteri simmetrici, nominare il gruppo alchilico ed aggiungere il prefisso "di-".**



- Gli eteri più complessi sono denominati secondo il sistema IUPAC. Uno dei gruppi alchilici è chiamato come una catena idrocarburica, e l'altro è chiamato come parte di un sostituente legato a questa catena:
 - **Chiamare il gruppo alchilico più semplice (insieme all'atomo di O) come un sostituente alcossi cambiando la desinenza *-ile* del gruppo alchilico in *-ossi*.**
 - **Chiamare il restante gruppo alchilico come un alcano, con il gruppo alcossi come un sostituente legato a questa catena.**

**Common
alkoxy groups**

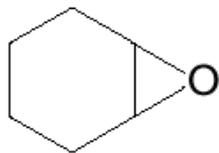


- Gli eteri ciclici hanno un atomo di O nell'anello. Un esempio è il tetraidrofurano (THF).

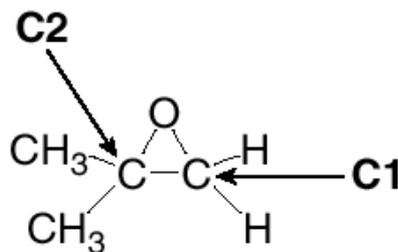


Nomenclatura degli epossidi

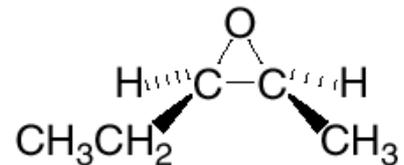
- **Gli epossidi possono essere chiamati in tre modi diversi: epossialcani, ossirani, o ossidi di un alchene.**
- **Per denominare un epossido come un epossialcano, nominare la catena dell'alcano o l'anello a cui l'atomo di O è legato, e mettere il prefisso "epossi" al nome, considerando l'eossido come un sostituente.** Usare due numeri per indicare la posizione degli atomi a cui è legato l'atomo di O.



1,2-epoxycyclohexane

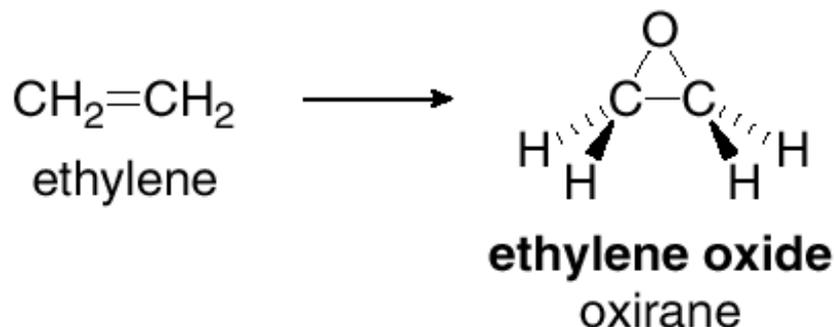


1,2-epoxy-2-methylpropane



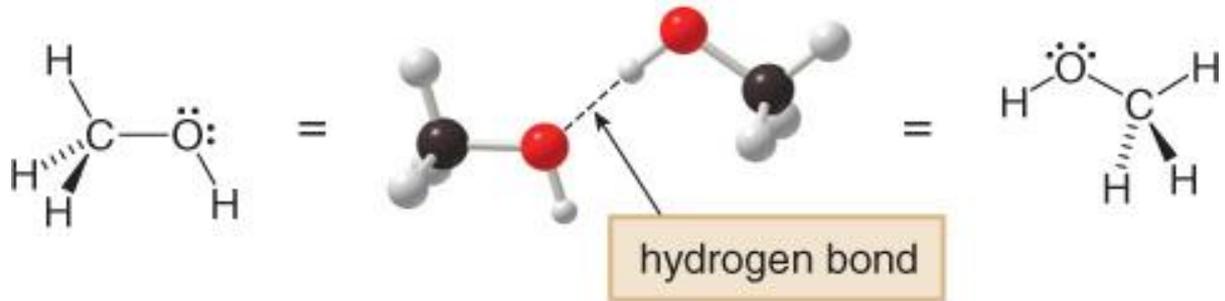
cis-2,3-epoxypentane

- Gli epossidi sono anche chiamati **ossidi di un alchene**, poichè spesso sono preparati per addizione di un atomo di O ad un alchene. Per denominare un epossido in questo modo:
 - ➡ Sostituire mentalmente l'ossigeno dell'eossido con un doppio legame.
 - ➡ Definire il nome dell'alchene.
 - ➡ Aggiungere la parola ossido.

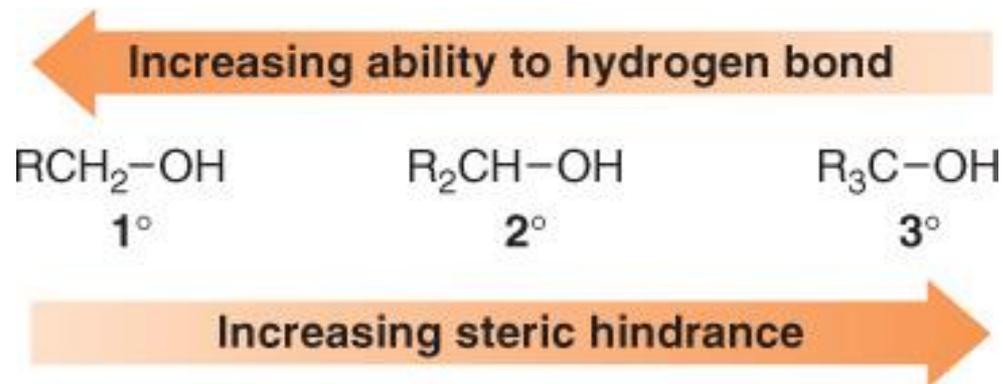


Proprietà fisiche

- Alcoli, eteri ed epossidi mostrano **interazioni dipolo-dipolo** perchè possiedono una struttura ripiegata con due legami polari.
- Gli alcoli sono anche capaci di formare **legami a idrogeno intermolecolari**, risultando perciò molto più polari degli eteri e degli epossidi.



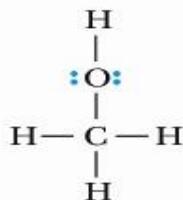
- I fattori sterici influenzano l'intensità del legame a idrogeno.



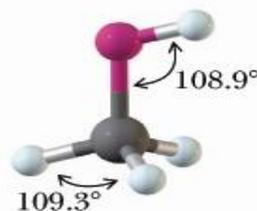
Tioli

- L'atomo di zolfo (III periodo), molto più voluminoso dell'atomo di ossigeno (II), forma **legami più lunghi**: circa 1,80 Å contro 1,40 Å.
- **L'angolo C-S-H** (100°) è **più acuto** dell'angolo C-O-H.
- L'atomo di zolfo è molto **meno elettronegativo** dell'atomo di ossigeno, per cui forma **legami quasi omopolari** con l'atomo di carbonio e di idrogeno e non forma legami idrogeno.

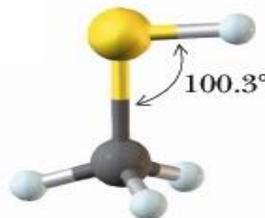
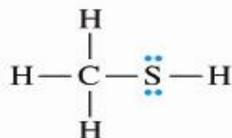
Metanolo CH_3OH



Struttura di Lewis



modello a palle e bastoncini



Metantiolo CH_3SH

Nei tioli, i legami S-H e C-S sono molto poco polarizzati (elettronegatività di S quasi uguale a quella di C e H), però gli **elettroni di non legame** di S sono **facilmente polarizzabili**. Pertanto le **interazioni molecola-molecola** sono molto **più deboli** rispetto al caso degli alcoli, e sono simili a quelle riscontrabili negli alogenuri alchilici

Queste diverse caratteristiche si riflettono sulle proprietà sia fisiche che chimiche di queste due classi di composti

| Punti di ebollizione di tioli e alcoli aventi lo stesso numero di atomi di carbonio | | | |
|---|-----------|------------|-----------|
| Tiolo | p.e. (°C) | Alcole | p.e. (°C) |
| Metantiolo | 6 | Metanolo | 65 |
| Etantiolo | 35 | Etanolo | 78 |
| 1-Butantiolo | 98 | 1-Butanolo | 117 |



etanolo
(p.e. 78°C)



etantiolo
(p.e. 35°C)



dimetil etere
(p.e. -24°C)



dimetil solfuro
(p.e. 37°C)

H-bonds praticamente assenti tra molecole di tiolo

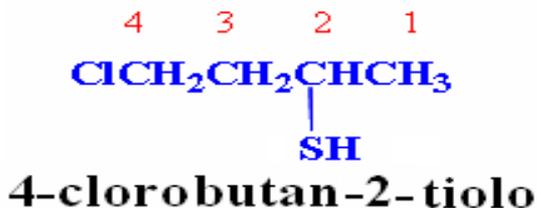
S più polarizzabile che O

Nomenclatura dei tioli

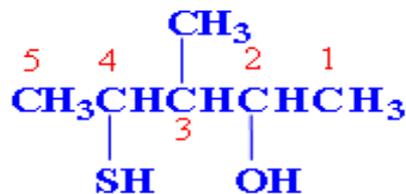
Le regole per l'attribuzione del nome IUPAC sono simili a quelle incontrate per gli alcoli. La differenza più importante riguarda il suffisso da utilizzare nella parte finale del nome.

Nel caso degli alcoli il **suffisso** è -olo mentre nel caso dei tioli è **-tiolo**

- Individuare come **catena principale** quella più lunga contenente il gruppo **SH**.
- **Numerare** la catena principale in modo che al gruppo **SH** sia attribuito **l'indice più basso** (questi hanno la precedenza anche sui doppi e tripli legami);



- **Riportare** nel nome tutti i gruppi che dipartono dalla catena principale considerandoli come **sostituenti** e indicando l'indice dell'atomo su cui questi risultano attaccati (utilizzare le stesse regole di ordine alfabetico e priorità di numerazione dei casi controversi già viste in precedenza);
- Nel caso in cui i gruppi -OH e -SH siano contemporaneamente presenti nello stesso composto la **priorità spetta al gruppo OH** (il gruppo -SH va visto come **sostituente** e indicato con il termine **mercapto**).

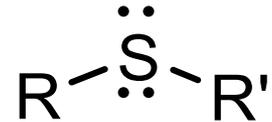


4-mercapto-3-metilpentan-2-olo

- Se nella molecola sono presenti gruppi funzionali di priorità superiore a quella di OH allora il gruppo -OH va considerato gruppo sostituente e indicato con il termine idrossi.

Tioeteri

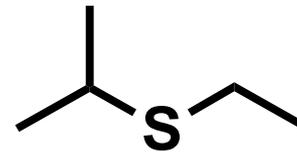
Sono composti strutturalmente equivalenti agli eteri ma con l'ossigeno sostituito dall'atomo di zolfo. Sono anche detti **solfori**.



Per la **denominazione**, si fa seguire al nome dei due gruppi alchilici attaccati allo zolfo la parola "solforo"



butil etil solfuro



etil isopropil solfuro

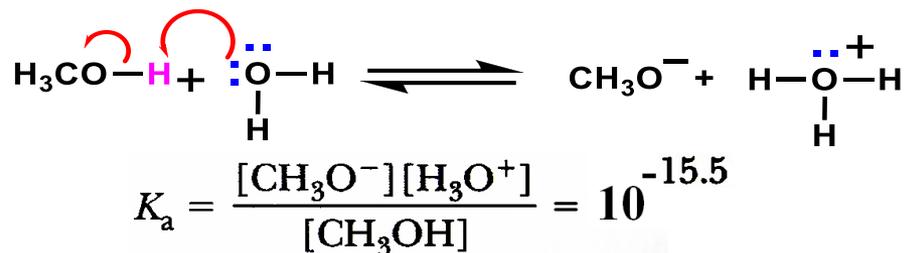
Molecole contenenti il raggruppamento **-S - S-** sono chiamate **disolfuri**



etil metil disolfuro

Acidità e basicità di alcoli e tioli

Alcoli e tioli sono acidi deboli e, in soluzione acquosa sono parzialmente ionizzati



Valore del $\text{p}K_a$ di alcuni alcoli in soluzione acquosa diluita *

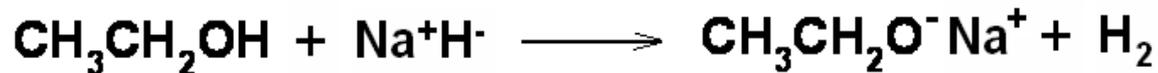
| Composto | Formula di struttura | $\text{p}K_a$ | |
|---------------------|-----------------------------------|---------------|----------------------------|
| Acido cloridrico | HCl | -7 | <p>Acido più forte</p> |
| Acido acetico | CH_3COOH | 4.8 | |
| Metanolo | CH_3OH | 15.5 | |
| Acqua | H_2O | 15.7 | |
| Etanolo | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | 15.9 | |
| 2-Propanolo | $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ | 17 | |
| 2-Metil-2-propanolo | $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ | 18 | Acido più debole |

* Sono riportati per confronto anche i valori di $\text{p}K_a$ dell'acqua, dell'acido acetico e dell'acido cloridrico.

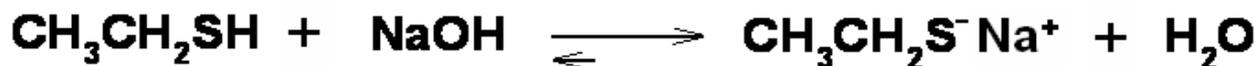


Le acidità relative in acqua dipendono principalmente dal **grado di stabilizzazione che lo ione alcolato riceve per effetto della solvatazione**. Perciò l'acidità tenderà a diminuire con l'aumentare delle dimensioni della catena alchilica, perché questa sarà solvatata dall'acqua con minor efficacia.

La ionizzazione completa di un **alcol** può essere ottenuta solo utilizzando **basi di forza adeguata**, come, ad esempio, idruri metallici

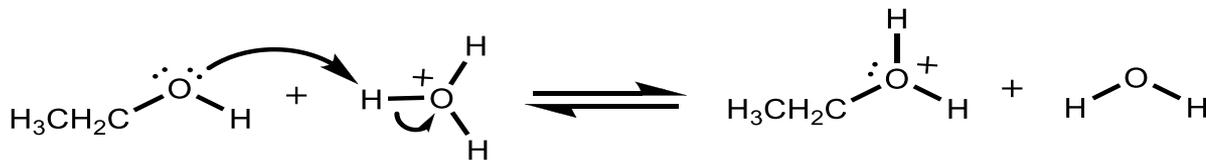


La ionizzazione quantitativa di un **tiolo** in acqua, invece, può essere ottenuta utilizzando come **base** il **semplice** idrossido di sodio.

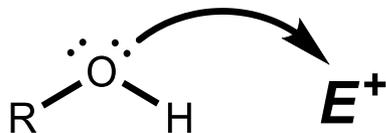


I **lone pairs** sugli atomi di ossigeno e zolfo conferiscono a questi ultimi **proprietà basiche e nucleofile**: deboli nelle forme neutre (alcoli e tioli) e forti nelle forme ioniche (alcolati e tiolati)

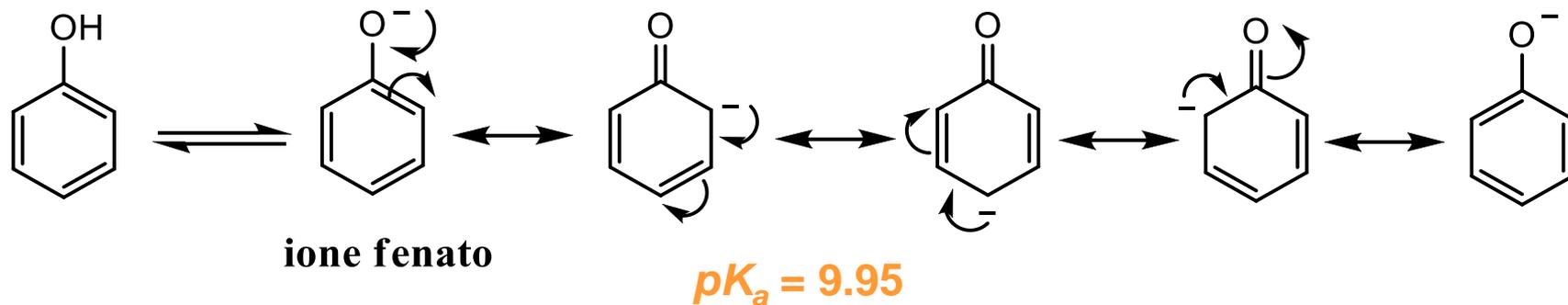
basicità



nucleofilia



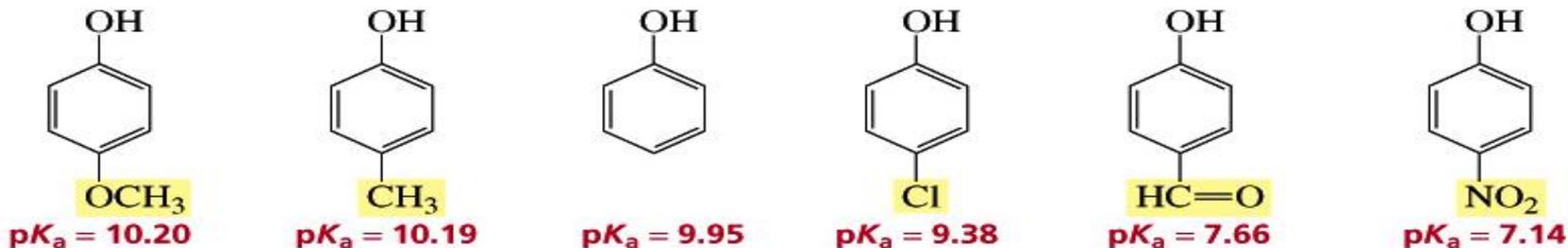
Acidità dei fenoli



La **spiccata acidità** del fenolo, **rispetto** a quella di un **alcol alifatico**, è interpretata tenendo conto che:

1. Il **carbonio** su cui è legato l'ossidrile è **più elettronegativo nel fenolo** (ibridazione sp^2) che nell'alcol (ibridazione sp^3)
2. Lo **ione fenato** è **stabilizzato per risonanza** molto più che non il suo acido coniugato (il fenolo). La stessa cosa non si verifica invece nel caso di un alcol

La presenza di gruppi aggiuntivi sull'anello aromatico è in grado di condizionare significativamente l'acidità dell'idrogeno fenolico



La razionalizzazione di questo comportamento può essere data in termini di **effetti induttivi (e.i.)** e **di risonanza (e.r.) del gruppo sostituito**.

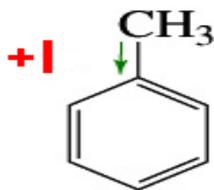
- Gruppi che richiamano elettroni aumentano l'acidità del fenolo perché stabilizzano lo ione fenato e polarizzano il legame O-H del fenolo.
- Gruppi che rilasciano elettroni riducono l'acidità perché destabilizzano lo ione fenato (si riduce la possibilità di delocalizzazione della carica negativa) e riducono il grado di polarizzazione del legame O-H.

Effetti induttivi

Riguardano il **richiamo** o la **cessione parziale** di **elettroni** impegnati in **legami σ** .

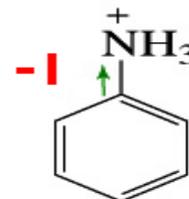
L'effetto diminuisce rapidamente con l'aumentare della distanza del gruppo dal centro di reazione

- **rilascio** di elettroni per effetto induttivo: **+I**



(ibridazione sp^3-sp^2 degli atomi alchilico-benzenico ed **effetto iperconiugativo** esercitato dal gruppo alchilico)

- **richiamo** di elettroni per effetto induttivo: **-I**



Un gruppo ammonio è più elettronegativo di un idrogeno

Effetti mesomerici (di risonanza)

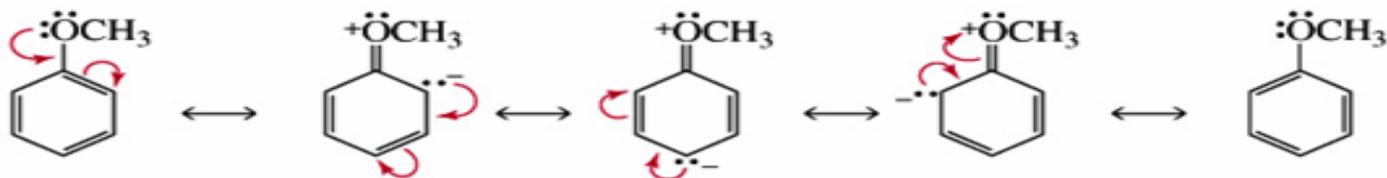
Riguardano:

- la **donazione** di elettroni per delocalizzazione di **lone-pairs dell'atomo** direttamente **legato al ciclo**, oppure
- il **richiamo** di **elettroni π del ciclo benzenico verso l'atomo** direttamente legato ad esso.

Si trasmette anche a grande distanza senza indebolimento.

- **rilascio di elettroni per effetto risonante: +R o +M**

donazione di elettroni al ciclo benzenico per effetto mesomerico



- **richiamo di elettroni per effetto risonante: -R o -M**

richiamo di elettroni dal ciclo benzenico per effetto mesomerico

