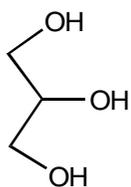


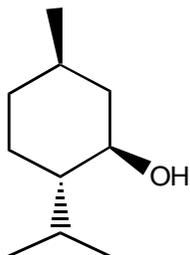
# ALCOLI ed ETERI

La sostituzione formale di un idrogeno dell'acqua con un radicale alchilico, oppure la sostituzione di un H in un alcano con il gruppo OH (idrossilico), porta ad un alcol.

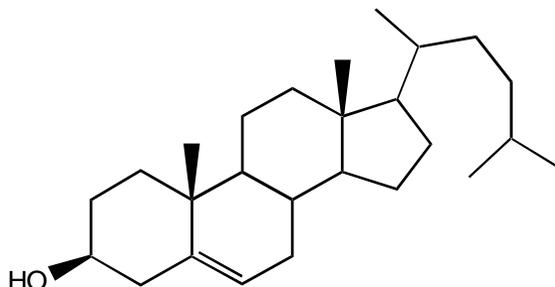
La sostituzione di entrambi gli H del H<sub>2</sub>O con radicali alchilici porta all'etere



Glicerolo (glicerina)



Mentolo

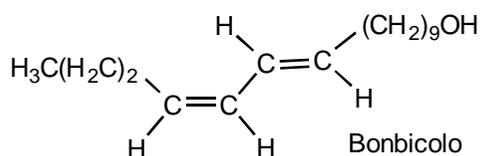


Colesterolo

## Nomenclatura IUPAC :

- Si identifica la catena più lunga che contenga il gruppo ossidrilico.
- Si numera la catena in modo da dare al C che porta il gruppo OH il numero più basso.

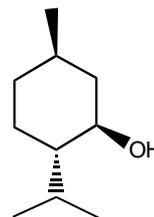
**Alc-ANO ⇒ Alcan-olo**



4-cis,5-trans esadecadien-16-olo  
(bombycol: un feromone)



*Saturnia puri*



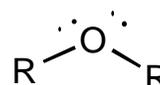
2-trans-isopropil, 5-cis-metil- cicloesanoilo



Rappresentazione strutturale :



alcol



etere

geometria tetraedrica del C e dell' O con due coppie di e<sup>-</sup> non condivisi

Proprietà Fisiche degli alcoli ed eteri :

**CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH** PE = 78 °C, solubilità ∞ ;

**CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>** PE = - 24 °C, solubilità 7g /100g.

- Carattere polare e protico (solo per ROH)
- Molto solubili in acqua, a causa della formazione del legame ad H, (ROH>ROR)
- Gli alcoli mostrano P.E > degli eteri a pari PM
- Grande presenza in natura

### **In Vetrina : *Metanolo, Etanolo, Colesterolo***

**CH<sub>3</sub>OH:** si ottiene per distillazione del legno, o per idrogenazione del CO

Fortemente tossico: l'ingestione può portare alla cecità, grandi quantità possono provocare la morte. Nei vini deve essere assente (fragolino).

**CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH:** si ottiene per fermentazione dello Zucchero ad opera di "lieviti".

Forma un azeotropo con l'H<sub>2</sub>O per cui si ottiene, per distillazione, al 95% .  
E' un forte inibitore del Sistema Nervoso Centrale (Alcolismo), anche se dà l'illusione di essere stimolante.

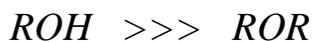
E' tossico, ma meno del Metanolo: nei topi la dose letale è di 13,7g/Kg.

**Colesterolo:** è uno degli steroidi più abbondanti in natura, l'identificazione della sua struttura ha portato il premio Nobel ai due chimici che l'hanno definita nel 1955, a causa dei 2<sup>8</sup> (256) stereoisomeri.

È l'intermedio chiave nella sintesi degli ormoni steroidei e degli acidi biliari. E' il componente principale nei calcoli biliari.

E' responsabile dell'arteriosclerosi, e di alcuni disturbi cardiaci.

# Reattività degli Alcoli e degli Eteri



## *Percorso 1*

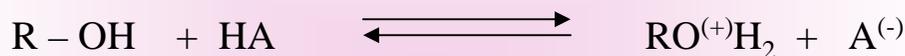
La rottura del legame C-O porta alla *sostituzione nucleofila* del gruppo OH o O-R.

## *Percorso 2*

La rottura del legame O-H porta alla *sostituzione elettrofila del H*.

## *Sostituzione elettrofila del H*

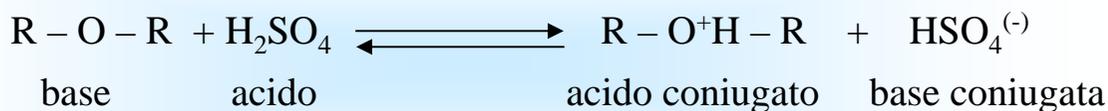
### Acidità e basicità degli alcoli



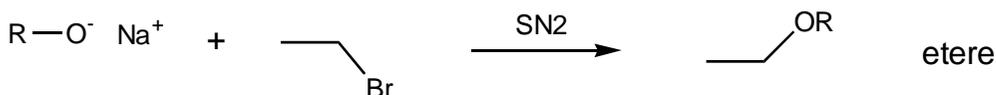
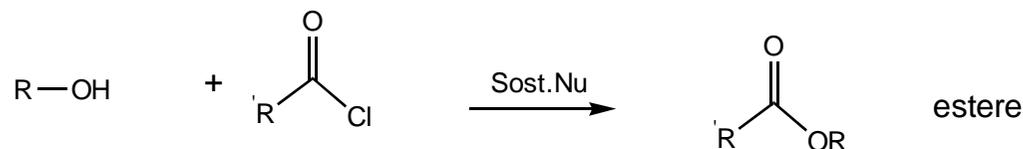
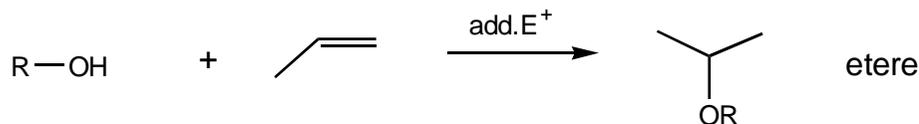
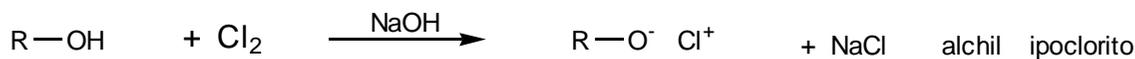
L'acidità varia  $CH_3OH > H_2O > ROH 1^\circ > ROH 2^\circ > ROH 3^\circ$

*Minore effetto stabilizzante dovuta alla solvatazione*

### Basicità degli eteri

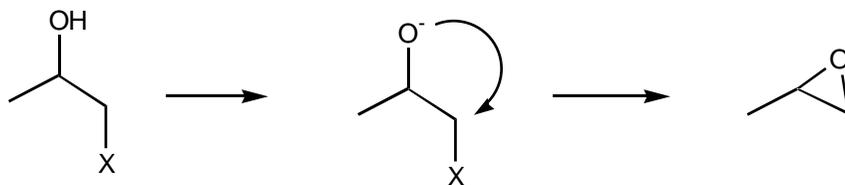


**Gli alcoli NON sono dei forti nucleofili, quindi necessitano di reagire con forti elettrofili come: i Metalli, gli  $X_2$ , i  $C^+$ , o i derivati degli acidi carbossilici.**

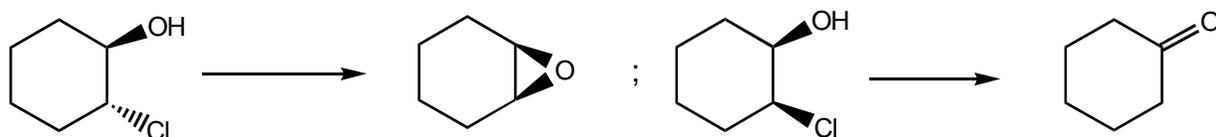


**Abbiamo già studiato le due reazioni di formazione degli ETERI nelle SN2 degli alogenuri alchilici dove l'alcolato si comporta da nucleofilo e nell'addizione di acidi deboli agli alcheni, via carbocatione intermedio.**

**Un utilizzo interessante della nucleofilia degli alcolati è la sintesi degli Epossidi o Ossirani, eteri ciclici a tre centri che ricordano lo ione alonio simmetrico.**

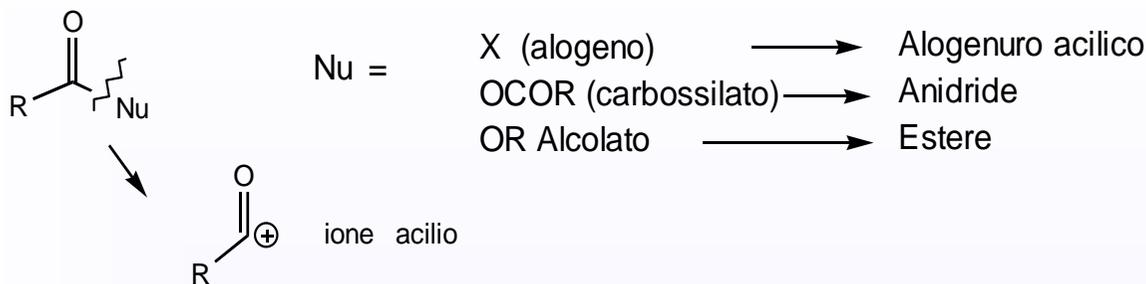


*La reazione ha una precisa richiesta stereochimica essendo una SN2 interna*



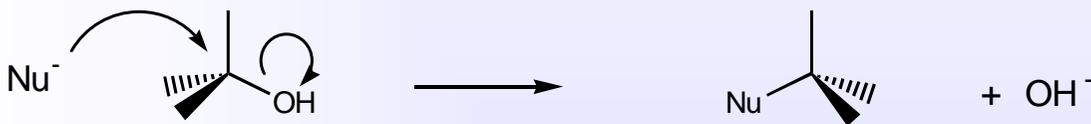
**PERCHE'?**

**La Formazione degli Esteri che studieremo dettagliatamente nel capitolo degli acidi carbossilici e derivati avviene con :**



### Sostituzione nucleofila dell' OH

Il gruppo Ossidrile in quanto tale è un "Cattivo" gruppo uscente perché è la base coniugata FORTE di un acido debole, è necessario trasformarlo in un BUON gruppo Uscente.



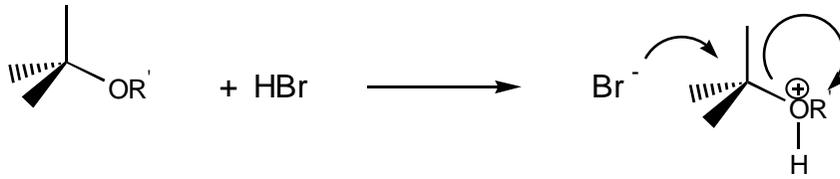
➡ Sostituzione diretta (acidi coniugati, esteri fosfitici e solfitici)



➡ Sostituzione indiretta (Mesilati e Tosilati)



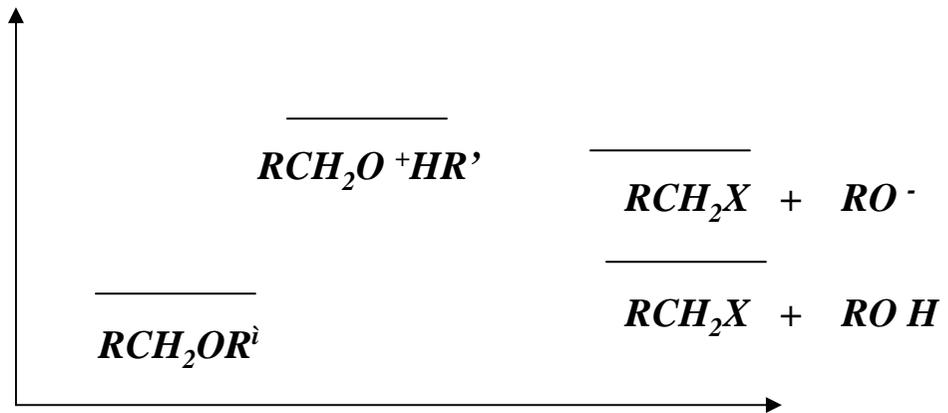
• *Acidi coniugati come gruppi Uscenti*



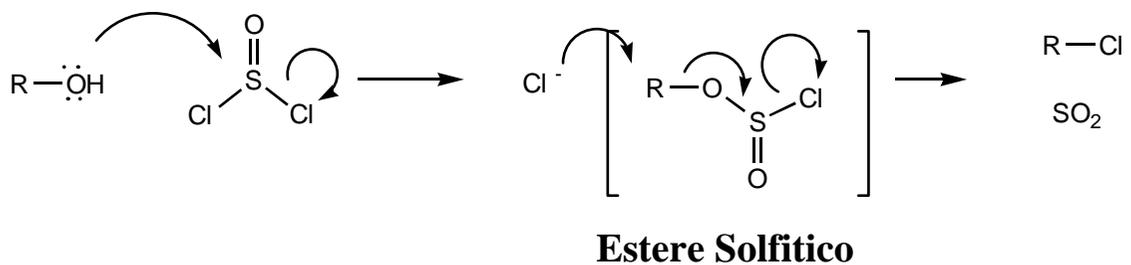
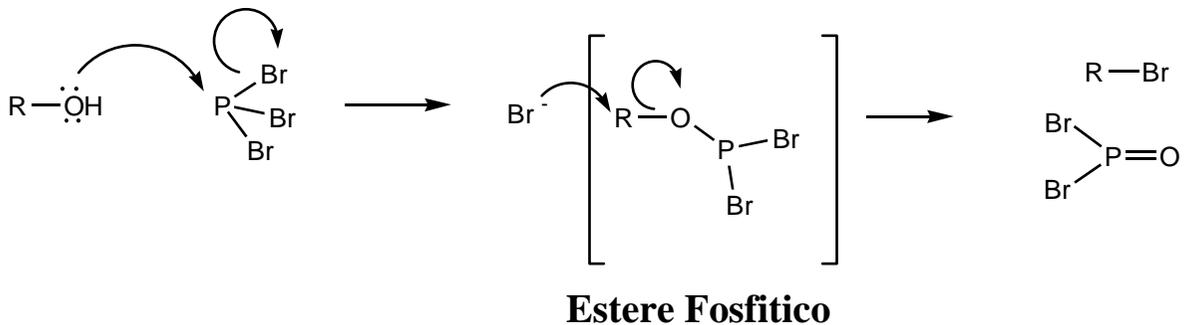
$R' = H$ , Alchile



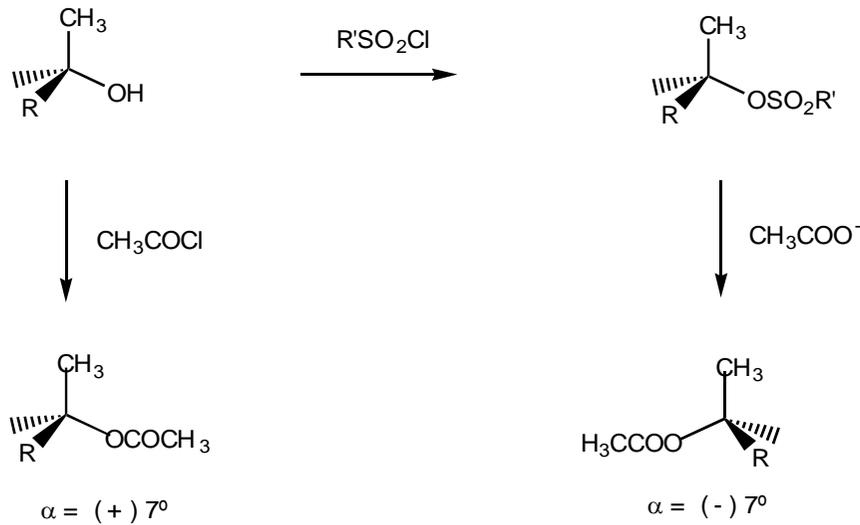
La reazione è una **SN2**



Le reazioni con  $SOCl_2$  e  $PBr_2$  passano attraverso intermedi esterei solfinici o fosfitici

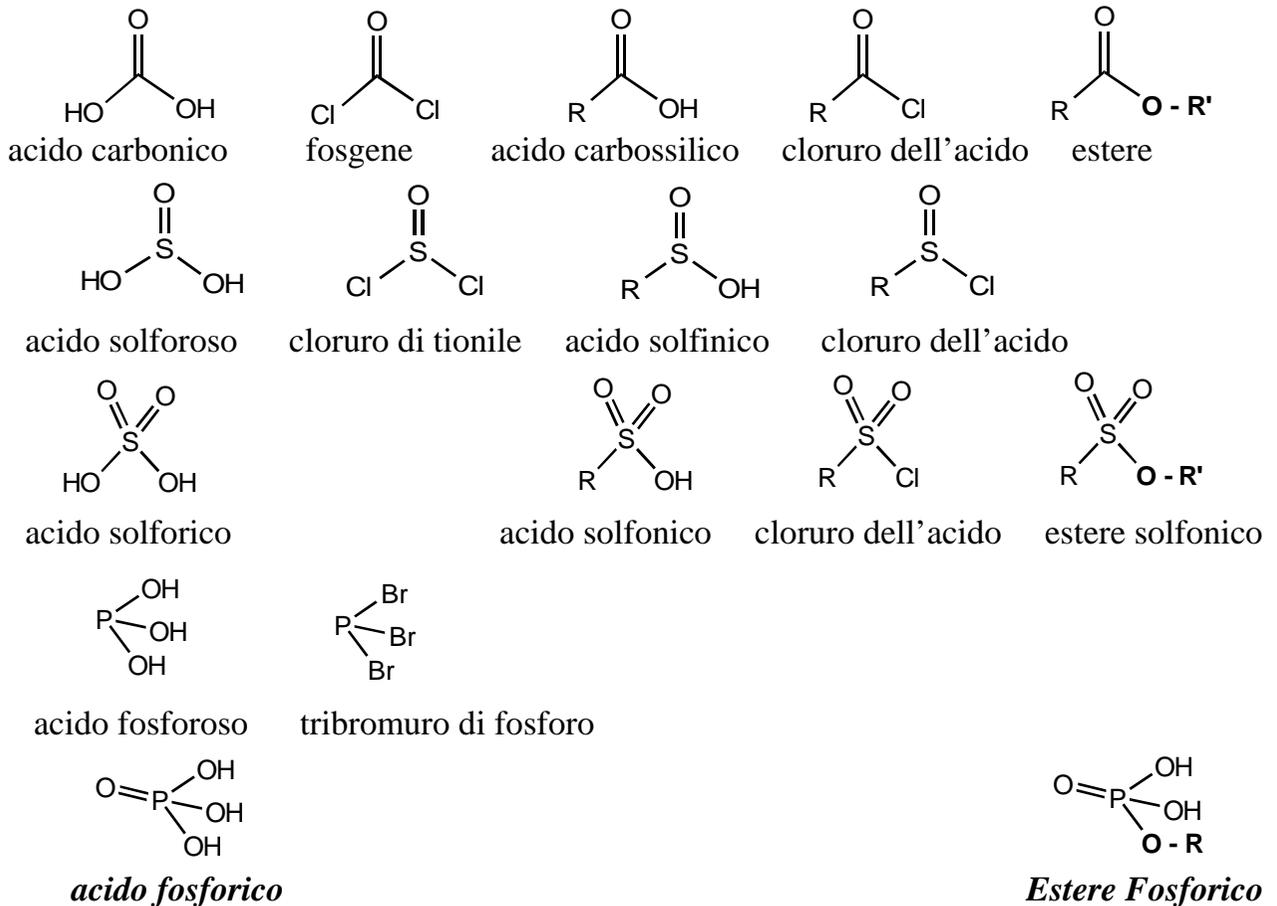


• ***Esteri Solfonici e Carbossilici come gruppi uscenti***

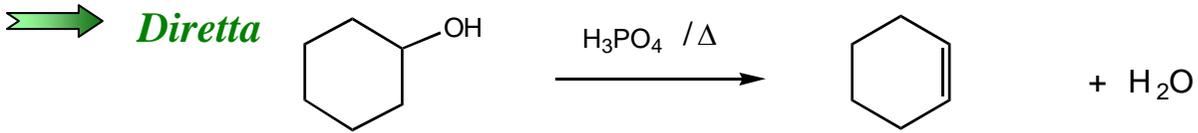


**E' importante sottolineare che in reazioni biologiche la sostituzione dell'OH avviene frequentemente: attraverso l'acido coniugato ( $R - OH_2^+$ ) attraverso gli esteri fosfato ( $R - O - PO_3H_2$ ).**

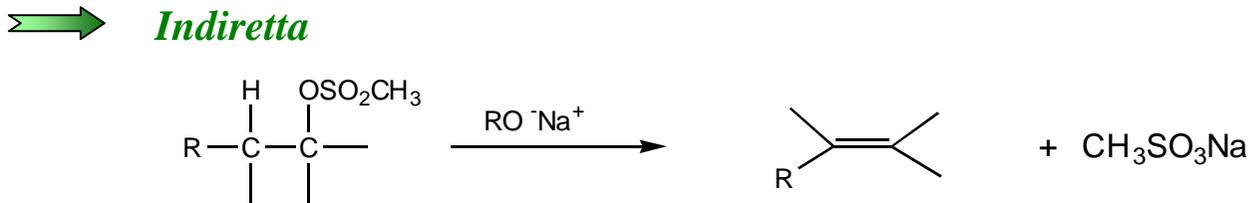
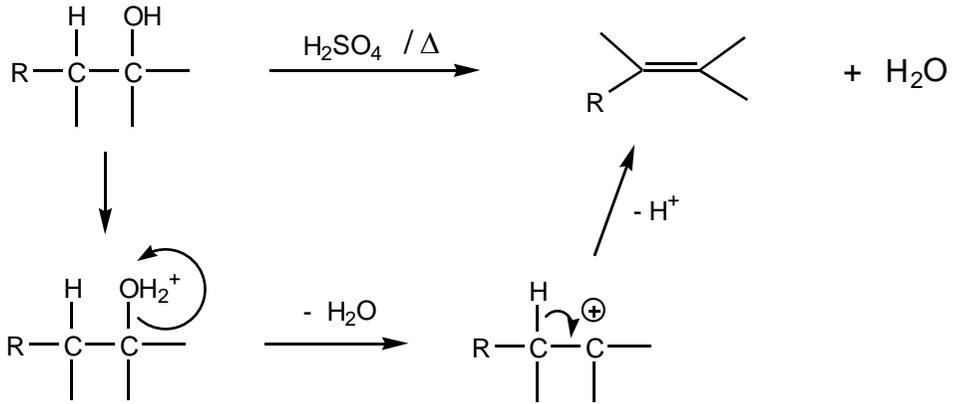
**IN VETRINA : Acidi inorganici ed organici, derivati**



## Reazione di Eliminazione

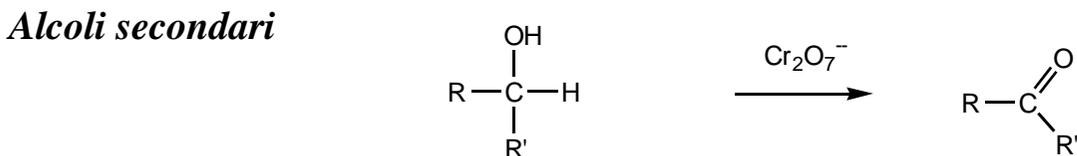
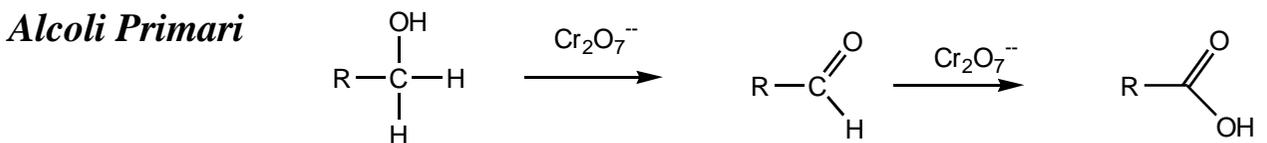


E' la *reazione inversa* dell'addizione di alcoli ai doppi legami. È' di tipo **E2**.



La reazione segue un meccanismo di **tipo SN2**, si forma l'alchene più sostituito.

## Reazioni di ossidazione



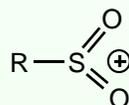
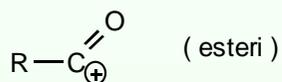
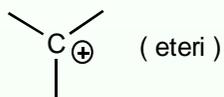
# CONCLUSIONI

- Acidi e basi di Bronsted deboli

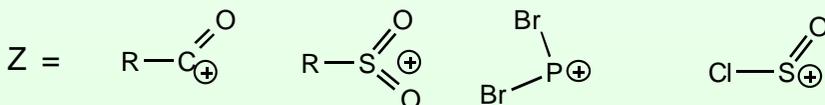
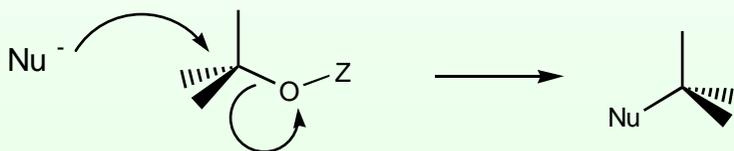
- Reazione di sostituzione *elettrofila* all'ossigeno



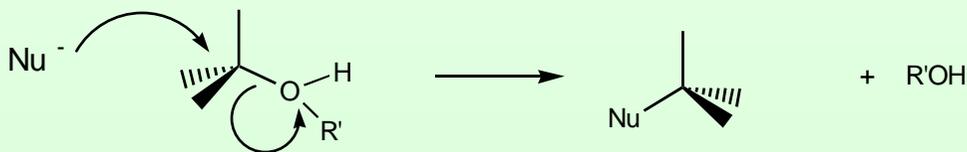
$E^+ =$  Metallo<sup>+</sup> ( sali )



- Reazione di sostituzione *nucleofila* dell'ossigeno



oppure



$R' = H$ , alchile



*Tensione d'anello*

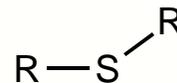
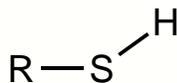
- Reazioni di eliminazione conformazione di alcheni

- Reazioni di ossidazione

# Tioli e Solfuri

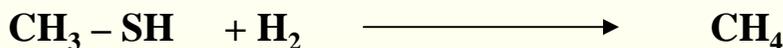
Sono i derivati dello Zolfo, analoghi agli alcoli e agli eteri.

*Lo Zolfo : più grande  
più polarizzabile  
meno elettronegativo*

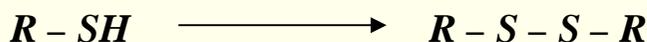


*I Tioli quindi: sono più acidi degli alcoli  
sono più nucleofili degli alcoli  
danno legami ponte H più deboli*

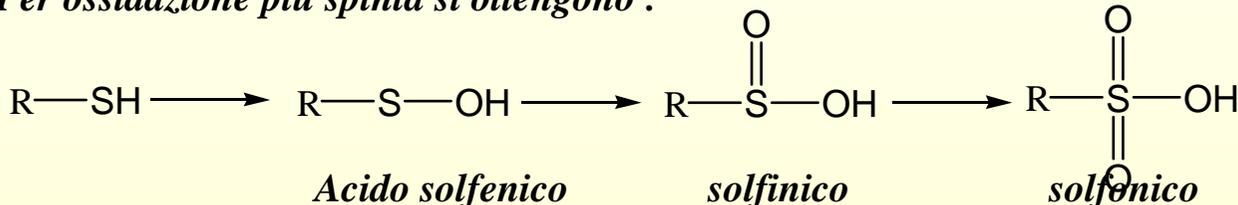
*Il legame C - S è più suscettibile alla frammentazione rispetto al legame C - O*



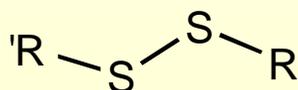
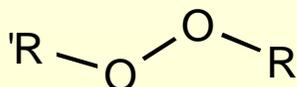
*Per ossidazione blanda (aria) si ottengono i disolfuri.*



*Per ossidazione più spinta si ottengono :*



**Perossidi e Disolfuri**



*Il legame O - O è più debole del legame S - S*



*I perossidi vengono usati come ossidanti ( H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ) o come sorgenti di radicali*



I disolfuri sono: i responsabili della vulcanizzazione della gomma  
della Permanente dei capelli (cisteina - cistina)

