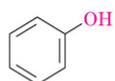


Unità didattica 8

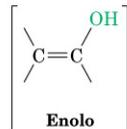
Alcoli eteri epossidi e composti solforati



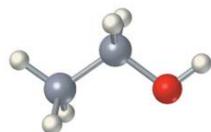
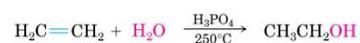
Alcol



Fenolo



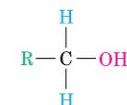
Enolo



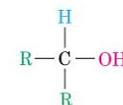
Capitolo 8 di Brown e Poon

Alcoli ed eteri sono gli analoghi organici dell'acqua

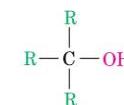
Un alcol si definisce primario, secondario o terziario a seconda del tipo di carbonio a cui è legato l'ossidrilico.



Alcol primario (1°)

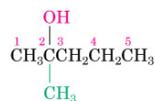


Alcol secondario (2°)



Alcol terziario (3°)

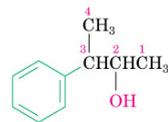
Esempi di nomenclatura degli alcoli



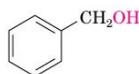
2-Metil-2-pentanol



cis-1,4-Cicloesandiolo



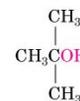
3-Fenil-2-butanolo



Alcol benzilico
(Fenil metanolo)



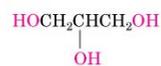
Alcol allilico
(2-Propen-1-olo)



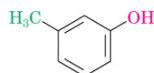
Alcol *tert*-butilico
(2-Metil-2-propanolo)



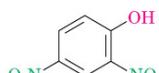
Glicole etilenico
(1,2-Etandiolo)



Glicerolo
(1,2,3-Propantriolo)

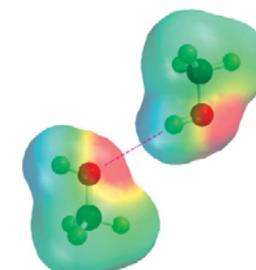
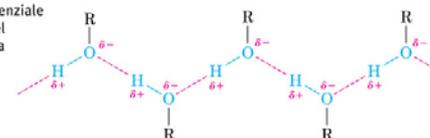


m-Metilfenolo
(*m*-Cresolo)

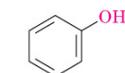


2,4-Dinitrofenolo

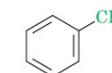
Il legame a idrogeno negli alcoli e nei fenoli. Le molecole sono tenute unite da una debole attrazione che si instaura tra un idrogeno polarizzato positivamente di un gruppo OH e l'ossigeno polarizzato negativamente di un altro gruppo OH. La mappa di potenziale elettrostatico del metanolo mostra chiaramente l'idrogeno del legame O—H polarizzato positivamente (zona blu) e l'ossigeno polarizzato negativamente (zona rossa).



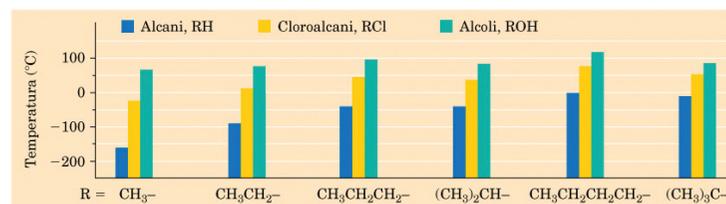
Confronto dei punti di ebollizione di alcuni alcani, cloroalcani ed alcoli. Gli alcoli mostrano generalmente i punti di ebollizione più alti.



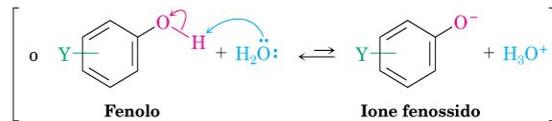
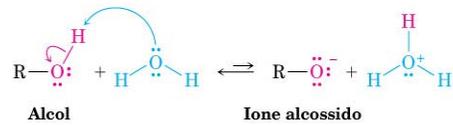
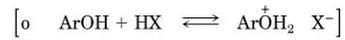
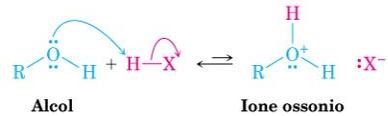
Fenolo: p.e. = 181.7°C



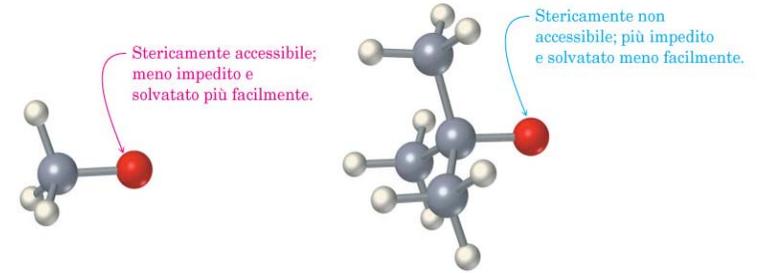
Toluene: p.e. = 110.6°C



Un alcol può avere reazione acida o basica



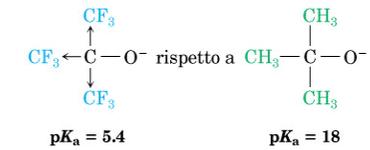
Fattori che modulano il comportamento degli alcoli



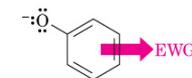
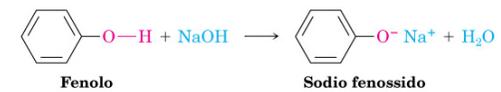
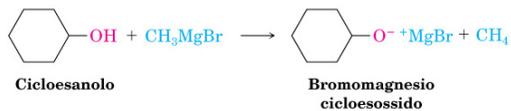
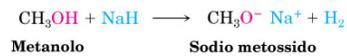
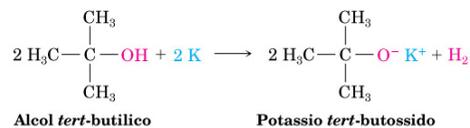
Ione metossido, CH_3O^-
($\text{p}K_a = 15.54$)

Ione *tert*-butossido, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$
($\text{p}K_a = 18.00$)

I gruppi elettron-attrattori stabilizzano lo ione alcossido ed abbassano il $\text{p}K_a$



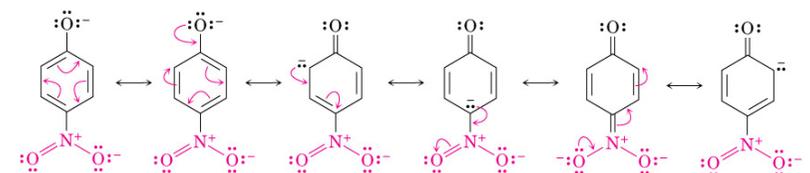
Metodi di formazione degli alcossidi



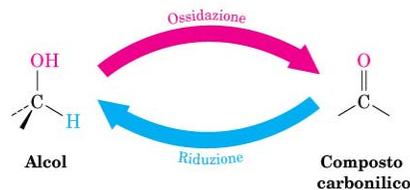
I gruppi elettron-attrattori (EWG) stabilizzano lo ione fenossido, determinando così un aumento dell'acidità del fenolo



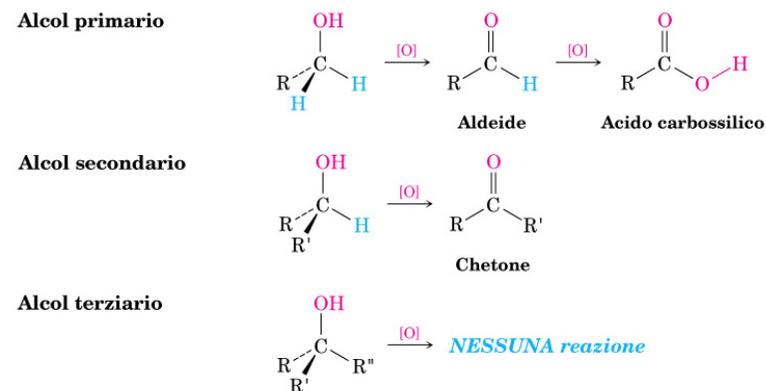
I gruppi elettron-donatori (EDG) destabilizzano lo ione fenossido, determinando così una diminuzione dell'acidità del fenolo



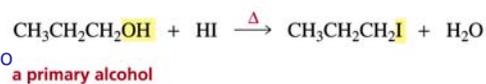
Ossidoriduzioni dei composti ossigenati



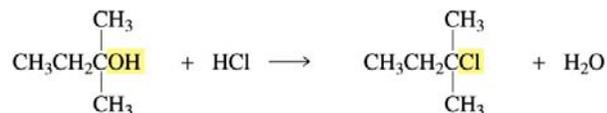
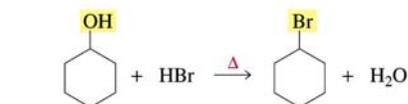
Ossidazione degli alcoli per preparare composti carbonilici



Gli alcoli e gli eteri devono essere attivati prima che possano subire una sostituzione o una eliminazione



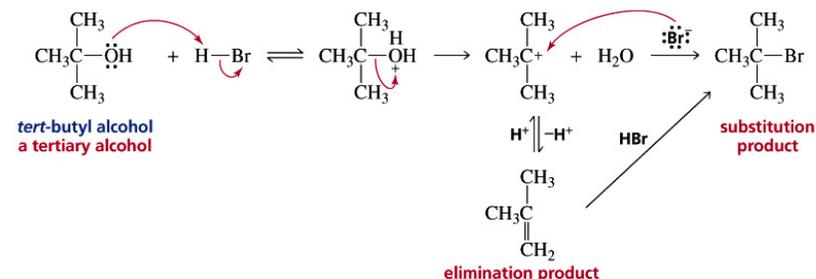
L'attivazione converte il gruppo uscente fortemente basico (OH⁻) in un buon gruppo uscente



Si possono usare solo nucleofili debolmente basici

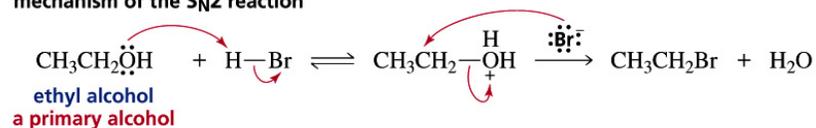
Alcoli secondari e terziari subiscono reazioni S_N1 con gli acidi alogenidrici (conversione degli alcoli in alogenuri)

mechanism of the S_N1 reaction

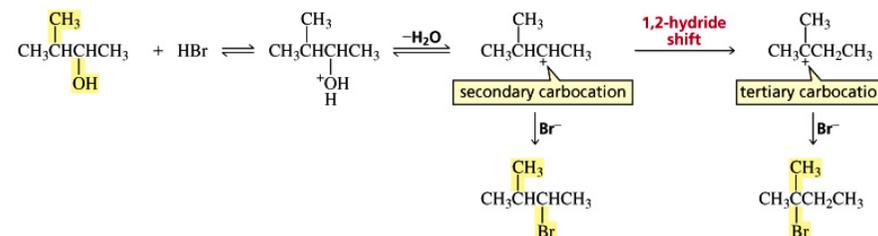


Gli alcoli primari subiscono reazioni S_N2 con gli acidi alogenidrici

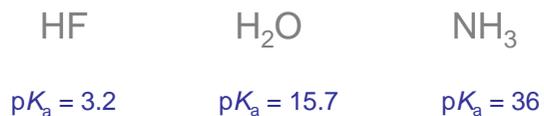
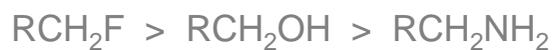
mechanism of the S_N2 reaction



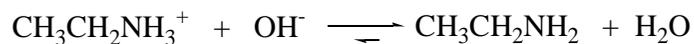
Nel caso di reazioni S_N1, sono possibili riarrangiamenti del carbocatione intermedio



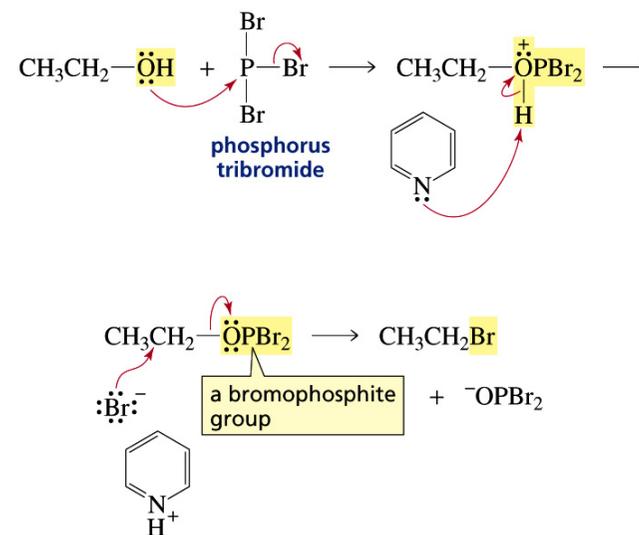
Le ammine, invece, non subiscono reazioni di sostituzione poiché NH₂⁻ è una base molto forte (e quindi un pessimo gruppo uscente)



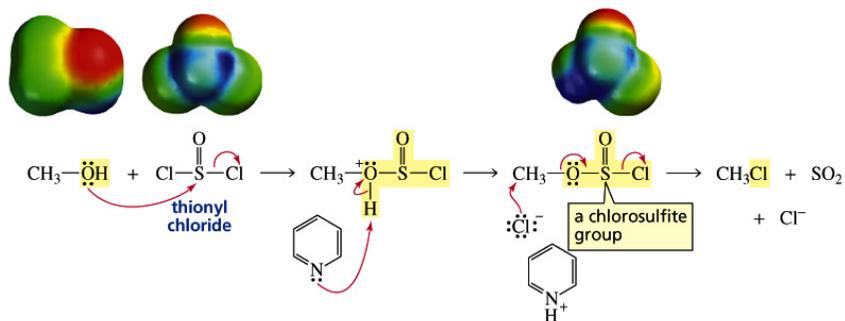
La protonazione non migliora molto le cose



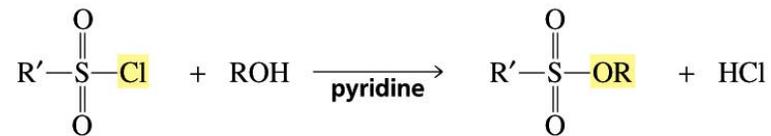
Altri metodi per convertire gli alcoli in alogenuri alchilici



Attivazione con SOCl₂



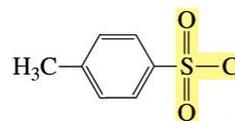
La conversione degli alcoli nei solfonati



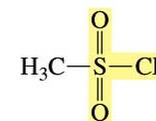
a sulfonyl chloride

a sulfonate ester

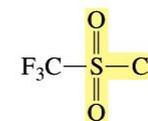
alcuni solfonil-cloruri usati per attivare gli alcoli



para-toluenesulfonyl chloride

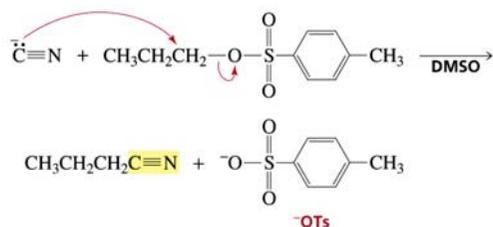


methanesulfonyl chloride



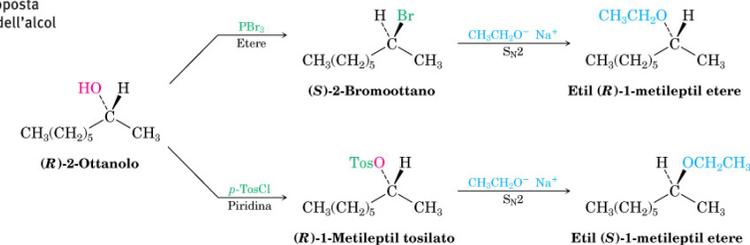
trifluoromethanesulfonyl chloride

S_N2 dei solfonati attivati



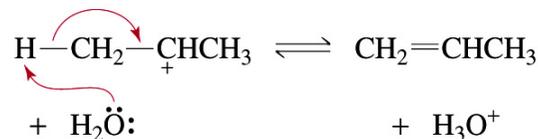
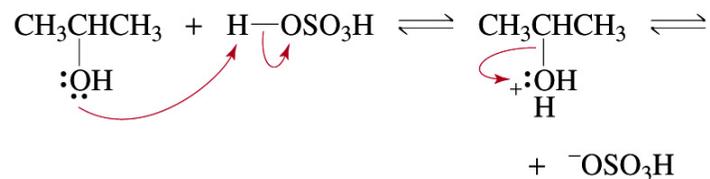
Una scelta appropriata delle reazioni (a meccanismo noto) consente un controllo della stereochimica dei prodotti

Conseguenze stereochimiche delle reazioni di tipo S_N2 applicate a derivati del (*R*)-2-ottanolo. La sostituzione attraverso l'alogeno alchilico conduce ad un prodotto avente la stessa configurazione dell'alcol di partenza. La reazione di sostituzione condotta sul corrispondente tosilato fornisce un prodotto avente configurazione opposta rispetto a quella dell'alcol di partenza.



Disidratazione degli alcoli

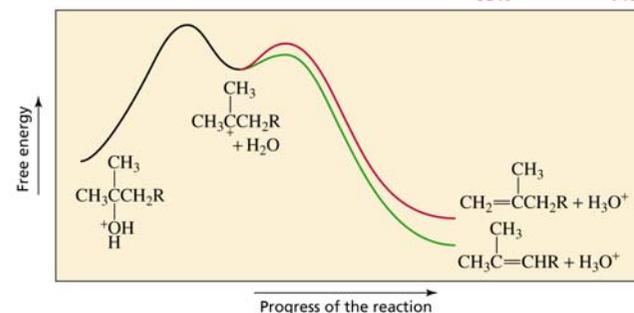
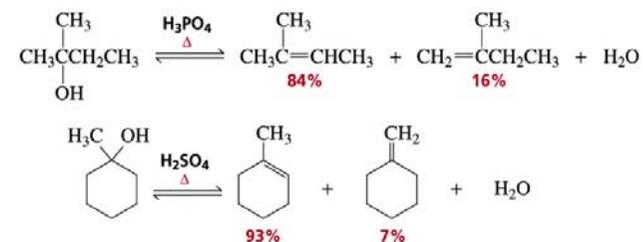
mechanism of dehydration (E1)



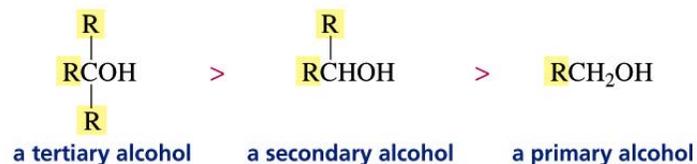
La disidratazione acido catalizzata degli alcoli avviene in presenza di "acidi disidratanti" (ac. solforico, ac. fosforico) a caldo.

Per prevenire la reidratazione dell'alchene prodotto, bisogna rimuovere il prodotto mano a mano che si forma

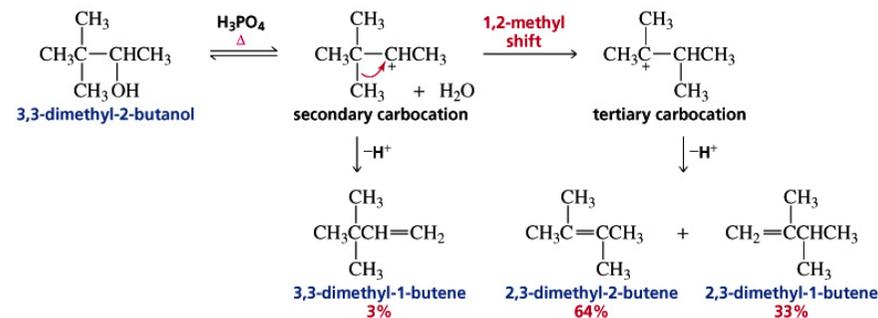
Con il meccanismo E1, si produce soprattutto l'alchene più ramificato (Regola di Zaitzev)



relative ease of dehydration

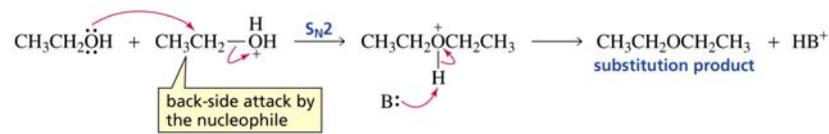
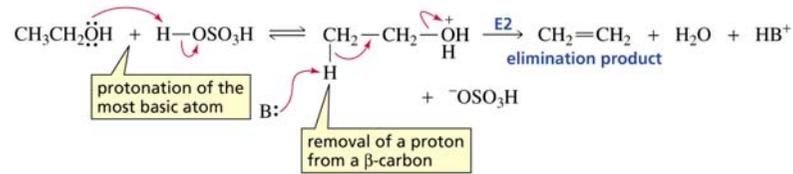


Riarrangiamento di un carbocatione in condizioni di disidratazione

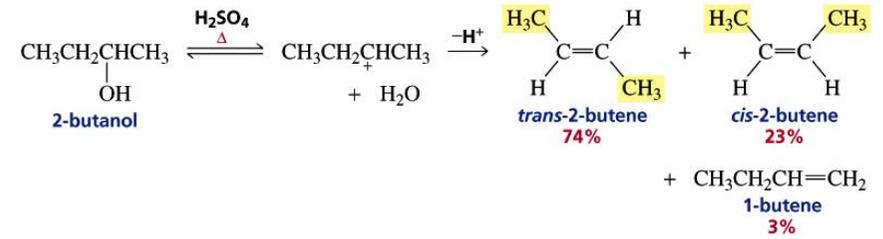


Gli alcoli primari subiscono disidratazione con meccanismo E2

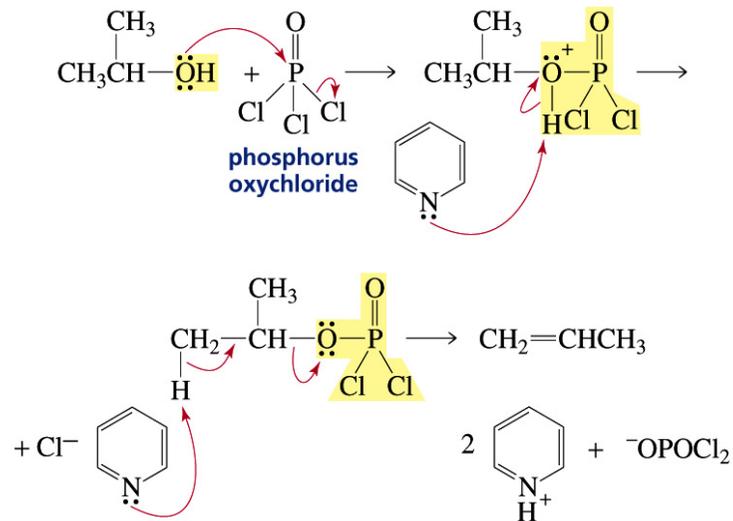
mechanism of dehydration (E2) and competing substitution (S_N2)



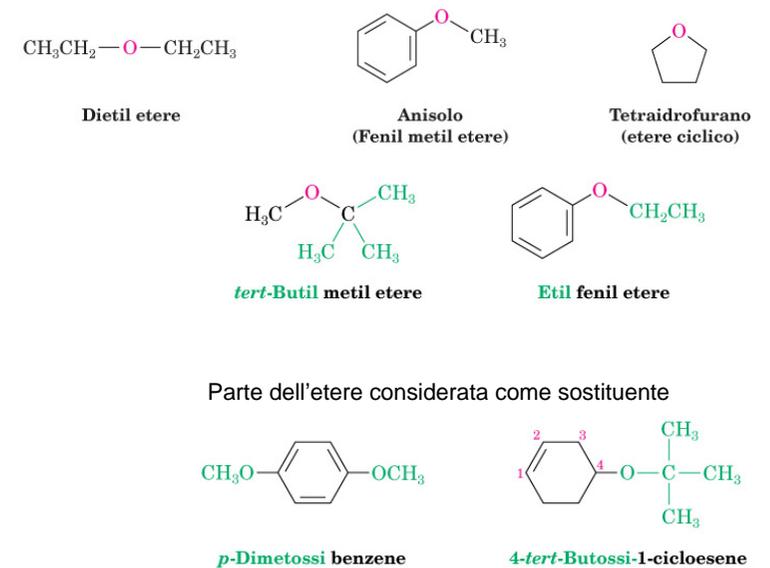
Le conseguenze stereochimiche di una disidratazione E1



La disidratazione di un alcol in condizioni meno "spinte"



Gli eteri



Proprietà chimico-fisiche degli eteri

Sono composti debolmente polari
(deboli interazioni intermolecolari dipolo-dipolo)

Etere dietilico (p.eb. 35°C) pentano (p.eb. 36°C)

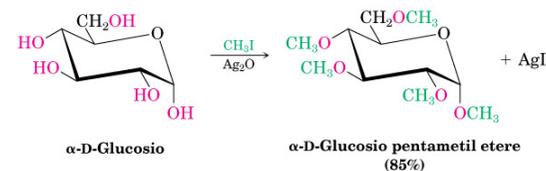
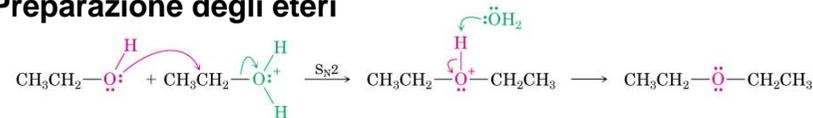
Etere dietilico (p.eb. 35°C) acqua (p.eb.100°C)

Sono solventi polari aprotici (Et₂O, THF)

Presentano buone proprietà solventi nei confronti di molecole organiche moderatamente polari.

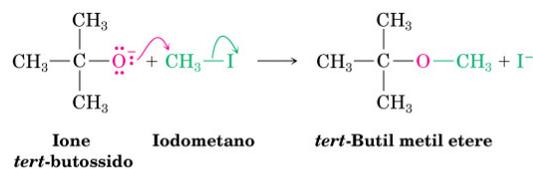
Non solubilizzano i sali.

Preparazione degli eteri

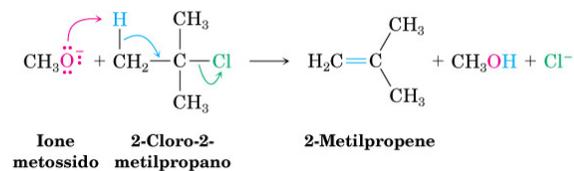


La scelta dei reattivi può modificare il corso della reazione

Reazione S_N2

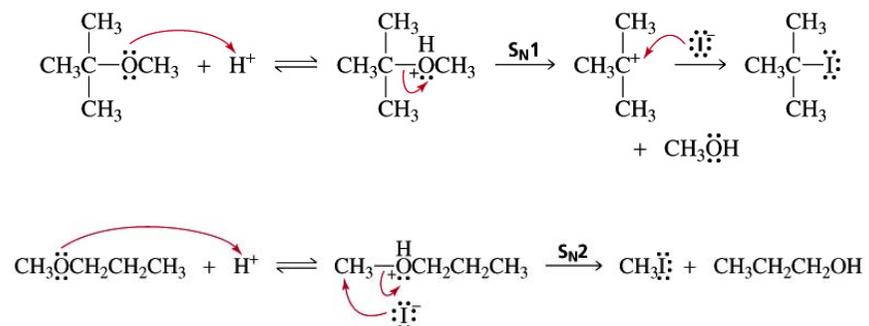


Reazione E2

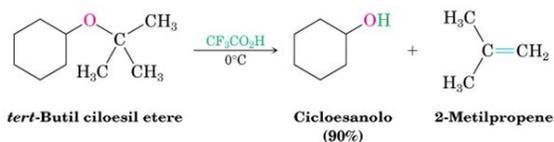
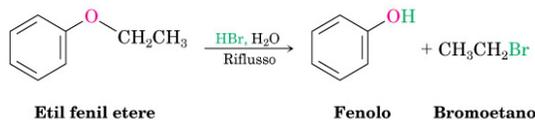
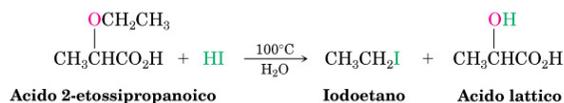
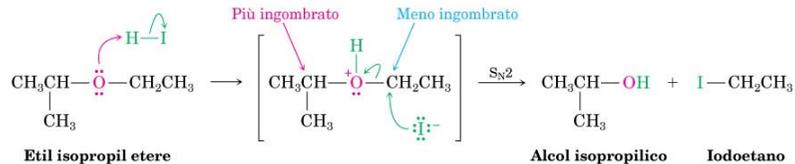


Reazioni di sostituzione sugli eteri

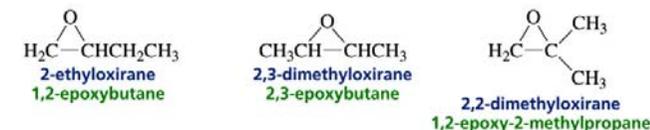
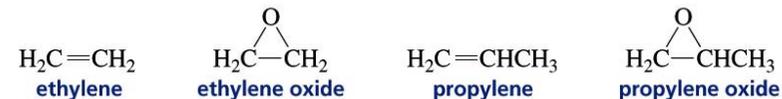
Attivazione di un etere mediante protonazione



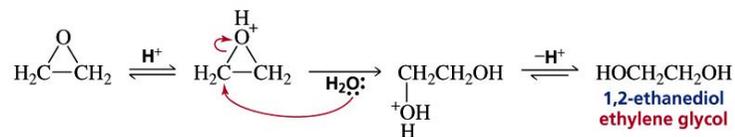
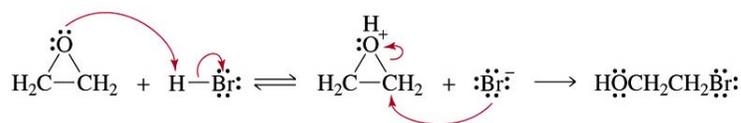
Previsione dei prodotti sulla base alla reattività dei centri elettrofili



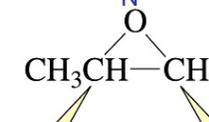
Gli epossidi (o ossirani)



Apertura dell'anello in ambiente acido

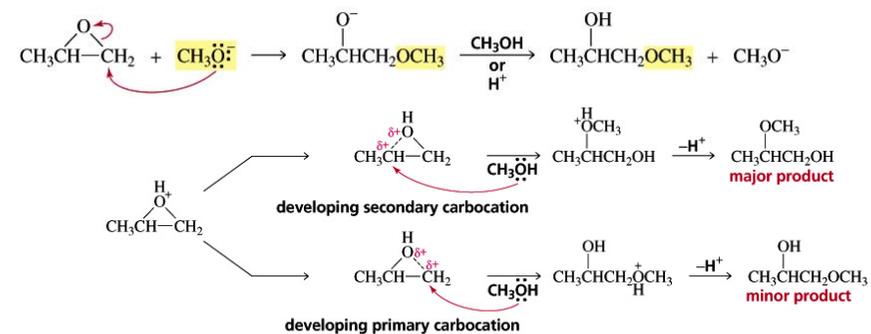


Su un epossido non protonato, l'attacco di un nucleofilo avviene con meccanismo $\text{S}_\text{N}2$

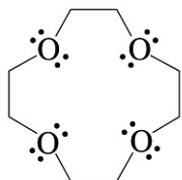


Sito dell'attacco nucleofilo in ambiente acido: su questo carbonio sta il carbocatione più stabile

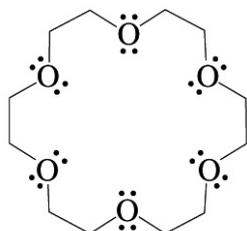
Sito dell'attacco nucleofilo in ambiente basico: questo è il carbonio meno impedito e prevale l'attacco $\text{S}_\text{N}2$



Gli eteri corona

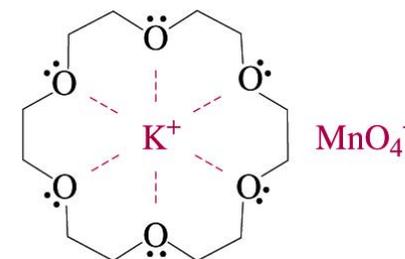


[12]-crown-4
cavity diameter = 1.2–1.5 Å



[18]-crown-6
cavity diameter = 2.6–3.2 Å

Un etere corona lega in modo specifico certi ioni metallici o molecole organiche per formare un complesso, un esempio di *riconoscimento molecolare*



"purple benzene"
the [18]-crown-6-KMnO₄ complex is soluble in benzene

Può servire per sciogliere sostanze ioniche in solventi apolari, lasciando non solvatato l'anione, che risulta molto reattivo.

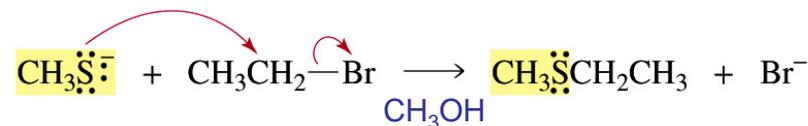
I **tioli** sono gli analoghi solforati degli alcoli



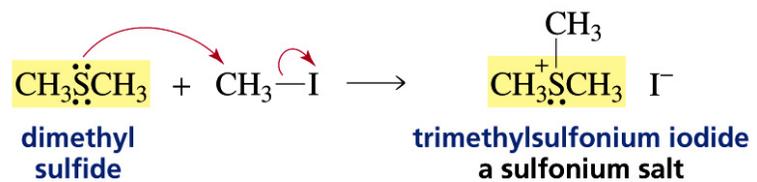
Sono acidi più forti degli alcoli ($\text{p}K_a = 10$)

Non formano legami idrogeno efficientemente

Nei solventi protici, i tiolati sono migliori nucleofili degli ioni alcossidi



Gli analoghi solforati degli eteri sono i solfuri, anche detti tioeteri



Lo zolfo è un ottimo nucleofilo poichè la sua nuvola elettronica è polarizzata