

23.1 Alcoli

Alcoli

Composti con gruppo -OH su C sp^3

Classificazione

Primari: R-OH (-C-OH legato a 1 C)
Secondari: R₂-OH (-C-OH legato a 2 C)
Terziari: R₃-OH (-C-OH legato a 3 C)
Dioli (2 gruppi -OH): vicinali (su 2 atomi di C adiacenti, geminali su 1 stesso C)
Polialcoli : più di 3 gruppi -OH

Proprietà

Tebollizione > rispetto ad alcani
Solubilità in H₂O per alcol a catena corta
Capacità di formare legami H
Acidità debole (< a quella di H₂O)

Preparazione

Idratazione degli alcheni
Riduzione di aldeidi e chetoni

Reattività

Ossidazione (1° → aldeide → acido;
2° → chetone; 3° → no)
• Disidratazione (→ alcheni)
• Sostituzione (→ alogenuri)
• Esterificazione (→ esteri)
• Formazione eteri

23.2 Eteri

Eteri

atomo di ossigeno legato a due gruppi alchilici o arilici (R-O-R')

Classificazione

Semplici (simmetrici): R-O-R (due gruppi uguali)
Misti (asimmetrici): R-O-R' (due gruppi diversi)
Eteri ciclici:
Epossidi (ossirani) → anelli a 3 termini
Tetraidrofurano (THF) → anello a 5 termini
Tetraidropirano (THP) → anello a 6 termini

Proprietà

Tebollizione < alcoli
Elevata volatilità
Forze intermolecolari: dispersione e dipolo-dipolo (no legami H)
Buoni solventi per sostanze apolari e moderatamente polari
Miscibili con molti composti organici
Poco reattivi
Possibile formazione di perossidi all'aria (instabilità → rischio esplosione)

Preparazione

Disidratazione di alcol primari (condizioni acide, T moderata)
Reazione di un alcossido con un alogenuro alchilico

Reattività

Scissione acida: (solo con acidi forti) → alogenuro + alcol (o due alogenuri).
Ossidazione → perossidi

23.3 Epossidi

eteri ciclici con anello a 3 atomi

Epossidi

Classificazione

Epossidi non sostituiti: ossirano (epossido dell'etilene).

Epossidi monosostituiti: un gruppo alchilico su uno dei carboni dell'anello.

Epossidi disostituiti: sostituenti su uno o entrambi i carboni dell'anello.

Proprietà

Molecole polari, con momento dipolare elevato.

Buona solubilità in solventi organici.

Alta reattività per tensione d'anello.

Facilmente apribili da nucleofili e acidi.

Preparazione

Ossidazione di alcheni con peracidi (reazione stereospecifica)

Reattività

Apertura in ambiente acido: protonazione dell'ossigeno e attacco del nucleofilo sul carbonio più sostituito (meccanismo simile a S_N1 , ma concertato).

Apertura in ambiente basico: attacco nucleofilo diretto sul carbonio meno sostituito (meccanismo S_N2).

23.4 Tioli

Tioli

Analoghi solforati degli alcoli, con gruppo funzionale -SH.

Classificazione

Primari: R-SH (-C-SH legato a 1 C)
Secondari: $\text{R}_2\text{-SH}$ (-C-SH legato a 2 C)
Terziari: $\text{R}_3\text{-SH}$ (-C-SH legato a 3 C)

Proprietà

Odore intenso e caratteristico.
Tebollizione più bassa degli alcoli analoghi.
Acidità maggiore degli alcoli ($\text{pK}_a \approx 10$).
Facilmente ossidabili a disolfuri (R-S-S-R).
Buoni nucleofili grazie alla maggiore polarizzabilità dello zolfo.

Preparazione

Sostituzione nucleofila su alogenuri alchilici:
 $\text{R-X} + \text{HS}^- \rightarrow \text{R-SH}$ ($\text{S}_\text{N}2$).
Riduzione di disolfuri: $\text{R-S-S-R} \rightarrow 2 \text{R-SH}$.

Reattività

Ossidazione a disolfuri: $2 \text{R-SH} \rightarrow \text{R-S-S-R}$
(importante in biochimica: ponti disolfuro nelle proteine).
Formazione di tiolati (R-S^-): ottimi nucleofili

23.5 Tioeteri

Tioeteri

Analoghi solforati degli eteri, con atomo di zolfo al posto dell'ossigeno (R-S-R')

Classificazione

Semplici (simmetrici): R-S-R (due gruppi uguali)
Misti (asimmetrici): R-S-R' (due gruppi diversi)

Proprietà

Tebollizione < alcoli, ma > eteri
Assenza di legami H
Maggiore polarizzabilità rispetto agli eteri
Facilmente ossidabili

Preparazione

Alchilazione dei tiolati:
 $R-S^- + R'-X \rightarrow R-S-R'$ (SN2)

Reattività

Ossidazione:
→ Solfossidi (ossidazione blanda)
→ Solfoni (ossidazione forte)